АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVIII

9
ВЫПУСК

СЕНТЯБРЬ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ
Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН,
А. Н. ФРУМКИН

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Зам. главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ
Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

К ТЕОРИИ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Измайлов и С. В. Горбачев

Рассеивающая способность того или другого электролита, согласно имеющимся в литературе данным [1] и расчетным формулам, имеет однозначную зависимость от поляризации электрода, электропроводности раствора и других факторов. Однако во многих случаях при экспериментальной проверке этой однозначности не обнаруживается. Существующие методы определения рассеивающей способности, предложенные различными авторами, как отмечено в работах [2—5], в большинстве своем имеют эмпирический характер. Предлагаемые формулы для расчета часто не применимы в практических условиях и, следовательно, нет еще объективного критерия величины рассеивающей способности. Анализ данных различных авторов [1, 6] по исследованию влияния условий электролиза на рассеивающую способность приводит к выводу, что механизм рассеивающей способности электролитов до сего времени не является вполне установленным. Одной из причин такого положения является отсутствие ясности и определенности в суждении о механизме катодного процесса.

Механизм катодного процесса, как было уже показано в предыдущих работах [7—9], зависит от самой медленной стадии в цепи последовательных явлений, образующих электродную реакцию. О характере катодной поляризации при осаждении меди из растворов комплексных солей опубликован ряд работ [10—14]. Как было уже указано авторами в работе [9], по этому вопросу в литературе имеются противоречивые мнения. На основании данных исследований авторов в работах [9] делается вывод, что механизм катодного процесса в комплексных медных электролитах зависит от условий электролиза и природы комплексообразователя.

В работах по исследованию рассеивающей способности в медных комплексных электролитах [15, 16] авторами наблюдалась определенная связь между природой рассеивающей способности и механизмом катодного процесса.

Поэтому представляет большой интерес выяснение зависимости природы рассеивающей способности от изменения механизма катодного процесса в комплексных медных электролитах от температуры, потенциала катода, концентрации и природы комплексообразователя.

Авторами, для выяснения типа катодной поляризации при осаждении меди из растворов комплексных электролитов, был применен метод температурного влияния на скорость электролиза, предложенный С. В. Горбачевым [6] и проверенный Е. П. Старастенко и Н. П. Жуком при изучении ряда электрохимических реакций.

Влияние температуры на механизм катодного процесса

Из линейной зависимости логарифма силы тока от обратной величины температуры вычислена энергия активации. Для концентрационной поляризации экспериментально определенная энергия активации достигала значений 6000 кал, а для химической поляризации она составляла 16 000 кал, как показано на рис. 1 и 2.

На основании изучения температурного влияния на скорость электродного процесса установлено существование двух механизмов катодного процесса, обусловленных или химической или концентрационной поляризацией.

Влияние потенциала поляризации на энергию активации

При изучении механизма катодного процесса установлена чрезвычайная продуктивность рассмотрения зависимости энергии активации от потенциала поляризации. Как показывают рис. 3 и 4, величина энергии

PRINTED IN U. S. S. R.

активации, соответствующая химической поляризации, значительно изменяется с потенциалом катода, а величина энергии активации, соответствующая концентрационной поляризации, остается почти постоянной

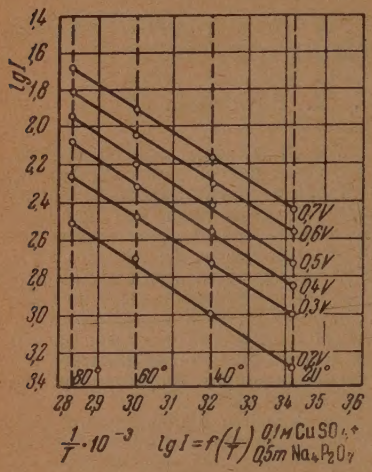


Рис. 1. Концентрационная поляризация. Зависимость $\lg I$ от $1/T$ при постоянном потенциале $\Delta E =$ $=$ const для растворов 0,1 м/л $CuSO_4$ + 0,5 м/л $Na_4P_2O_7$

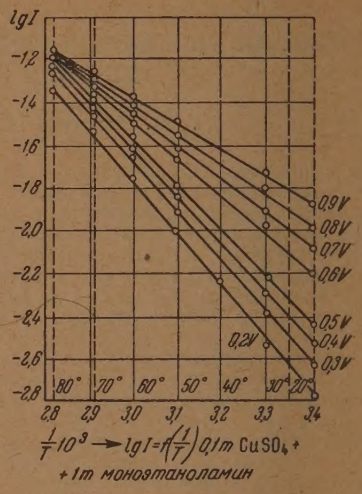


Рис. 2. Химическая поляризация. Зависимость $\lg I$ от $1/T$ при постоянном потенциале $\Delta E =$ const для растворов 0,1 м/л $CuSO_4$ + 1 м/л моноэтаноламина

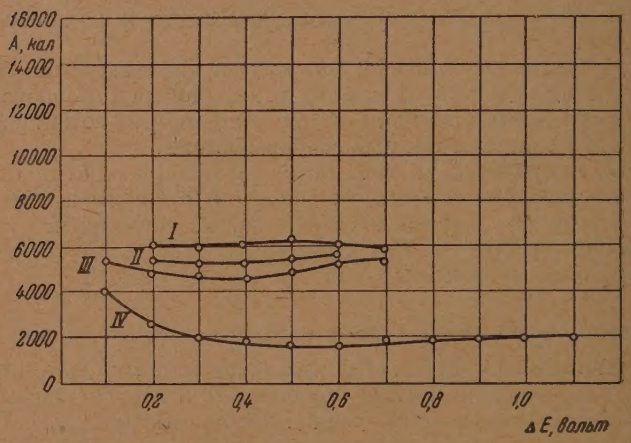


Рис. 3. Концентрационная поляризация. Зависимость энергии активации от потенциала поляризации медного катода для растворов: *I* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 0,5 м/л + $Na_4P_2O_7$; *II* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 0,3 м/л + $Na_4P_2O_7$; *III* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + + 0,2 м/л + $Na_4P_2O_7$; *IV* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 0,1 м/л + $Na_4P_2O_7$

и не изменяется с изменением потенциала катода. Кроме того, из этих графиков виден плавный переход одного механизма катодного процесса в другой, т. е. плавный переход от химической поляризации к концентрационной.

Влияние концентрации на механизм катодного процесса

Механизм катодного процесса зависит не только от природы комплексообразователя, но и, как показывают рис. 5 и 6, от его концентрации.

На рис. 5 показана зависимость энергии активации от концентрации для случая, когда лимитирующее значение имеет концентрационная поляризация. Как отмечалось выше, увеличение концентрации пирофос-

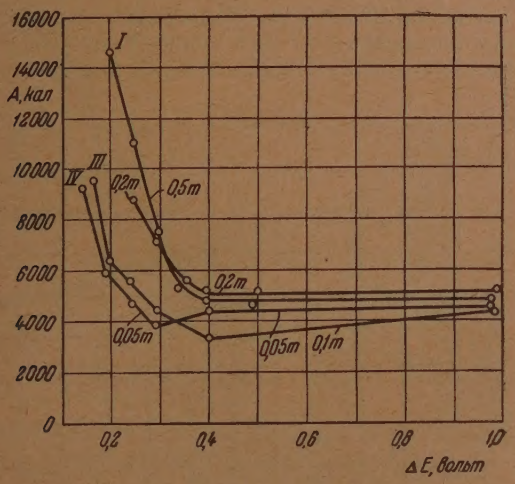


Рис. 4. Химическая поляризация. Зависимость энергии активации от потенциала поляризации медного катода в растворе 0,02 м/л $CuSO_4$ + $+N_2C_2O_4$

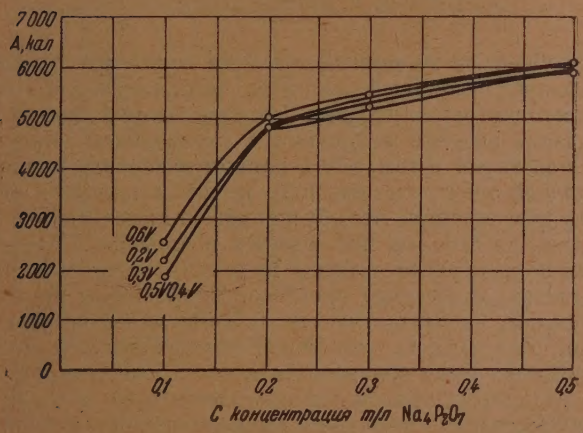


Рис. 5. Зависимость энергии активации от концентрации пирофосфорнокислого натрия $Na_4P_2O_7$ в растворе 0,1 м/л $CuSO_4$

фата натрия ведет к повышению вязкости раствора и к возрастанию температурного коэффициента вязкости. Это и находит выражение в представленной на рис. 5 зависимости энергии активации процесса электролиза от концентрации пирофосфата. Обращает на себя внимание и то,

что кривые, отвечающие различным потенциалам поляризации, различаются незначительно и почти сливаются в одну кривую.

Для различных комплексообразователей влияние концентрации добавки на величину энергии активации и, в соответствии с этим, на механизм катодного процесса различно. Так, например, на рис. 6 показана сложная зависимость энергии активации от концентрации. В случае добавки триэтаноламина, с увеличением концентрации добавки до 2 м/л энергия активации возрастает, достигая при поляризации $E = 0{,}3V$ максимального значения 16 000 кал. Дальнейшее увеличение концентрации добавки триэтаноламина до 5 м/л снижает величину энергии активации до порядка величины энергии активации диффузионного процесса.

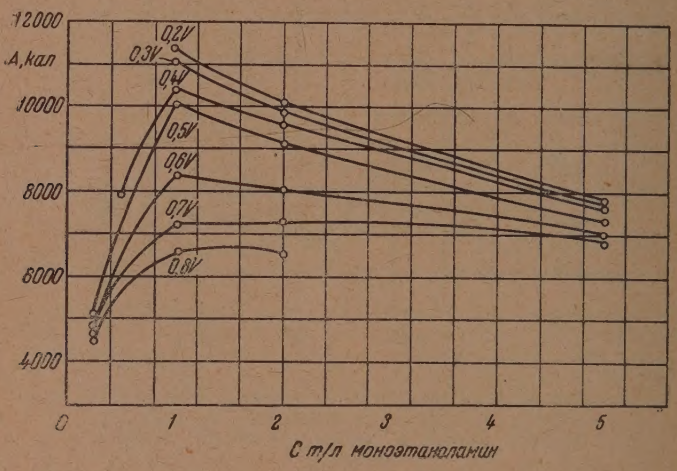


Рис. 6. Зависимость энергии активации от концентрации моноэтаноламина в растворе 0,1 м/л $CuSO_4$

Наличие двух участков на кривой с резким переходом от одного к другому характеризует различный механизм электролиза, который изменяется с изменением концентрации добавки. Участки кривых, на которых наблюдается повышение энергии активации с увеличением концентрации добавки, свидетельствуют о том, что в данном интервале концентраций замедленной стадией электрохимического процесса является распад комплекса или его диссоциация, что обуславливает химическую поляризацию. Участки кривых, на которых наблюдается понижение энергии активации с увеличением концентрации добавки до 5 м/л, свидетельствуют о другом механизме электрохимического процесса. Тормозящим процессом в этом случае, повидимому, является уже не диссоциация и не распад комплекса, а диффузия комплексного иона меди к катоду. Для подтверждения данного предположения была измерена вязкость и электропроводность электролита при различных температурах, содержащего в качестве добавки 5 м/л триэтаноламина, что позволило вычислить энергию активации. Подсчитанная величина энергии активации соответствует энергии активации концентрационной поляризации.

Механизм влияния концентрации добавки моноэтаноламина (см. рис. 6) аналогичен действию добавки триэтаноламина.

Вначале повышение концентрации моноэтаноламина ведет к увеличению числа и прочности комплексных ионов. Это сказывается в подъеме энергии активации. Одновременно повышается вязкость раствора. При достижении концентрации моноэтаноламина 5 м/л вязкость возрастает до таких значений, при которых лимитировать начинает транспорт ве-

щества к электроду. Переход от химической поляризации к концентрационной происходит, как обычно, не мгновенно, а постепенно. Это ведет к тому, что энергия активации плавно снижается от значений порядка 12 ккал к значениям порядка 7 ккал, характерным для диффузионных процессов в этой сильно вязкой среде.

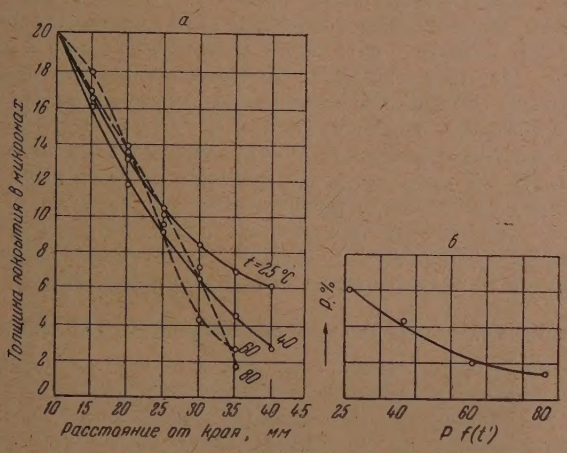


Рис. 7. Влияние температуры на распределение металла (*а*) и рассеивающую способность (*б*) раствора 0,1 м/л $CuSO_4$ + 1 м/л триэтаноламина при $\Delta E = 0{,}3V$

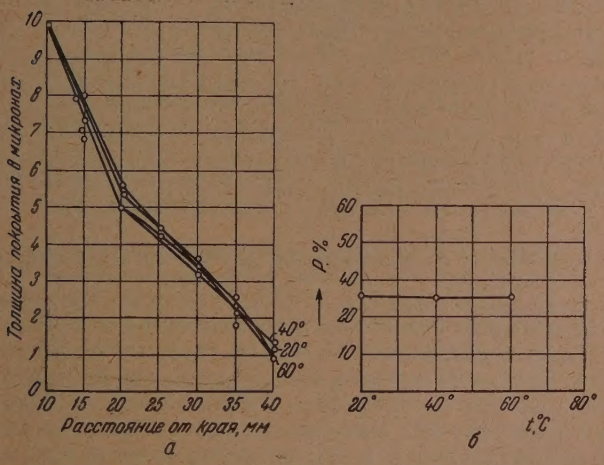


Рис. 8. Влияние температуры на распределение металла (*а*) и рассеивающую способность (*б*) раствора 0,1 м/л $CuSO_4$ + 0,2 м/л $Na_4P_2O_7$ при $\Delta E = 0{,}3V$

Напомним, что в оксалатных растворах, не отличающихся высокой вязкостью, подобного снижения энергии активации с ростом концентрации оксалата не наблюдается.

Эти исследования показывают, что при разряде ионов меди из комплексных электролитов могут иметь место два механизма катодного процесса, которые определяются или химической или концентрационной поляризацией в зависимости от условий электролиза.

Большой интерес имеет выяснение связи рассеивающей способности процесса электрокристаллизации с характеристиками поляризации в тех же условиях. Следует отметить, что применяемый обычно термин «рассеивающая способность ванны» не является удачным.

Он предполагает, что рассеивающая способность определяется составом электролита. Опыт показывает, что при одном и том же составе электролита можно получать весьма различные характеристики рассеивающей способности, если изменять потенциал (плотность тока) и температуру в электролизере. Поэтому следовало бы вместо термина «рассеивающая способность ванны» применять выражение «рассеивающая способность электрокристаллизации». Количественная характеристика рассеивающей способности электрокристаллизации относится уже не к составу электролита, а в большей мере ко всему режиму электролиза.

Авторами было произведено исследование рассеивающей способности и распределения металла на поверхности углового катода из электролитов, содержащих добавки комплексообразователей триэтаноламина, моноэтаноламина и пирофосфорнокислого натрия [15, 16].

Влияние температуры на рассеивающую способность

Как видно из графиков (рис. 7,8), для комплекснообразователей, вызывающих химическую и концентрационную поляризацию, влияние температуры на рассеивающую способность электролитов различно. При химической поляризации рассеивающая способность уменьшается с повышением температуры при $E = \text{const}$ (рис. 7). При концентрационной поляризации она остается почти неизменной (рис. 8).

Полученные экспериментальные данные по влиянию температуры на рассеивающую способность говорят о наличии двух разных механизмов в рассеивающей способности, обусловленных устойчивостью одних и малой прочностью других комплексных соединений. Из анализа кривых может быть сделан вывод, что для улучшения работы гальванических ванн в отношении лучшего распределения металла на катоде и в случае применения комплексообразователя, вызывающего химическую поляризацию, следует избегать существенного повышения температуры электролита. При этом, даже при постоянном потенциале, с повышением температуры рассеивающая способность падает, так как устойчивость комплексных соединений с повышением температуры значительно понижается.

Влияние величины потенциала на рассеивающую способность

Влияние величины потенциала на рассеивающую способность и распределение металла на угловом катоде при химической и концентрационной поляризации, как показывают рис. 9 и 10, совершенно противоположно.

Из анализа кривых может быть сделан вывод, что не всегда повышение поляризации приводит к улучшению распределения металла на катоде и повышению рассеивающей способности электролита. Все зависит от механизма катодного процесса, в основном определяющегося типом поляризации.

При химической поляризации (рис. 9) повышение потенциала катода ухудшает распределение металла и рассеивающую способность электролита. При концентрационной поляризации (рис. 10) повышение потенциала катода улучшает распределение металла и рассеивающую способность электролита.

Таким образом, для гальванических ванн, содержащих добавки комплексообразователей, вызывающих химическую поляризацию, работать при низших потенциалах поляризации (при низких плотностях тока) лучше, чем при высоких плотностях тока и поляризации. Распределение металла будет наиболее равномерным, рассеивающая способность электролита будет наивысшая.

В случае когда механизм катодного выделения металла определяется концентрационной поляризацией, увеличение последней увеличивает рассеивающую способность электролита и улучшает распределение металла на катодной поверхности. В этом случае для гальванических ванн, содержащих добавки комплексообразователей, вызывающих концентрационную поляризацию, работа при высоких поляризациях и плотностях тока улучшает распределение металла по поверхности катода.

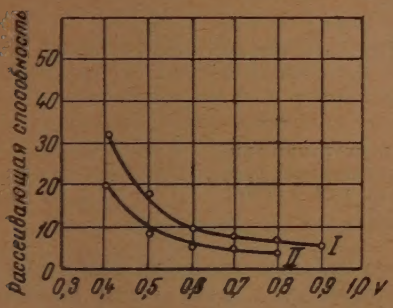


Рис. 9. Зависимость рассеивающей способности от потенциала поляризации для растворов: *I* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 2 м/л триэтаноламин; *II* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 1 м/л триэтаноламин; $t = 30°$

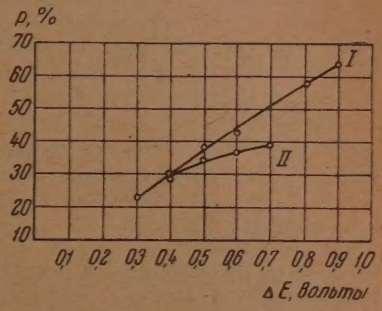


Рис. 10. Зависимость рассеивающей способности от потенциала поляризации катода: *I* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + + 0,5 м/л $Na_4P_2O_7$; *II* — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 0,2 м/л $Na_4P_2O_7$

Полученные экспериментальные данные показывают, что выведенные Херингом и Блюмом [1] и другими теоретические формулы для рассеивающей способности и предлагаемый ими метод расчета ее не отражают действительной картины.

Из выведенных ими формул следует, что рассеивающая способность зависит в основном от величины поляризации. В действительности, как показывают полученные экспериментальные данные, рассеивающая способность зависит главным образом от типа поляризации и с ее увеличением она может или увеличиваться или уменьшаеться.

Влияние концентрации комплексообразователя на рассеивающую способность элетролита

При исследовании зависимости рассеивающей способности и распределения металла на катоде от концентрации комплексообразователя установлен ее сложный характер. Для комплексообразователей, которые вызывают химическую поляризацию (рис. 11), рассеивающая способность увеличивается с увеличением концентрации добавки до известного определенного предела. Дальнейшее увеличение концентрации добавки изменяет катодный механизм и вызывает концентрационную поляризацию, это влечет за собой (в общей сложности) уменьшение рассеивающей способности.

Такое предположение хорошо подтверждается также рассмотрением зависимости энергии активации от концентрации вводимой добавки (см. рис. 6). Для данных электролитов энергия активации также растет с увеличением концентрации вводимой добавки до вполне определенной величины. Дальнейшее увеличение концентрации уменьшает энергию активации до значения энергии активации диффузионного процесса, при этом механизм катодного процесса начинает определяться концентрационной поляризацией.

Для комплексообразователей, вызывающих концентрационную поля-

ризацию, увеличение их концентрации повышает рассеивающую способность электролита и улучшает катодное распределение металла (рис. 12).

Из анализа кривых рис. 11 может быть сделан вывод, что при химической поляризации для улучшения рассеивающей способности гальвани-

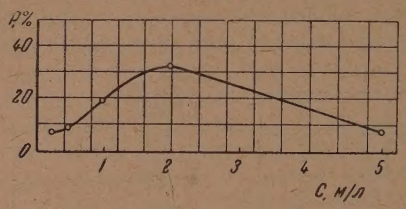


Рис. 11. Влияние концентрации триэтаноламина на рассеивающую способность в растворах при $t = 30°$; $\Delta E = 0{,}4$V

ческих ванн необходимо выбирать оптимальные концентрации добавки комплексообразователей, которые соответствуют наивысшим значениям энергии активации процесса электролиза. Для случая, когда механизм катодного процесса определяется концентрационной поляризацией, увеличение концентрации такого комплексообразователя сказывается положительно на рассеивающей способности гальванических ванн (рис. 12).

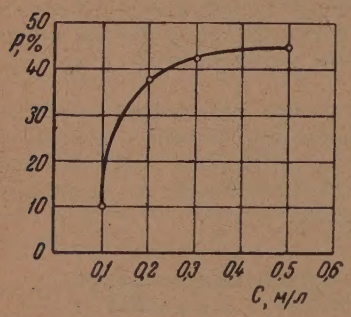


Рис. 12. Влияние концентрации пирофосфорнокислого натрия на рассеивающую способность в растворе 0,1 м/л $CuSO_4$; $t = 20°$; $\Delta E = 0{,}6$ V

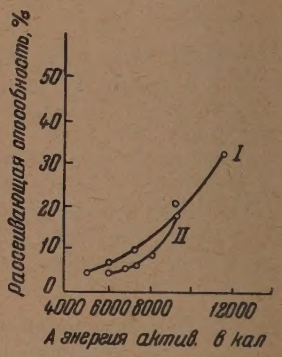


Рис. 13. Зависимость рассеивающей способности от энергии активации для электролитов: I — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 2 м/л триэтаноламин; II — 0,1 м/л $CuSO_4$ + 1 м/л триэтаноламин

Зависимость рассеивающей способности комплексного электролита от энергии активации

Зависимость рассеивающей способности от энергии активации показана на рис. 13 на примере электролитов с добавками триэтаноламина: чем выше энергия активации, тем лучше рассеивающая способность. Имеется заметный параллелизм между значениями энергии активации и прочностью комплексных соединений. Если для разложения комплексного соединения при катодном выделении металла расходуется дополнительная энергия, это понижает значение омического фактора и способствует равномерному распределению металла по поверхности профилированного катода.

Рассмотрение зависимости рассеивающей способности от энергии активации позволяет сделать вывод, что для улучшения рассеивающей способности гальванических ванн необходимо выбирать такие добавки и режимы работы гальванических ванн (потенциал, плотность тока, температуру и концентрацию добавки), которым соответствуют наивысшие значения энергии активации.

Выводы

1. Установлено, что природа рассеивающей способности определяется механизмом катодного процесса и типом поляризации. При катодном выделении металлов из растворов комплексных соединений возможны два механизма катодного процесса, сопровождающихся или химической или концентрационной поляризацией с постепенным переходом одного вида поляризации в другой, в зависимости от природы соединения и режима электролиза.

2. Двум механизмам рассеивающей способности соответствуют глубокие различия в характере зависимости рассеивающей способности от температуры, потенциала катода и концентрации комплексообразователя.

3. Для случая химической поляризации установлен параллелизм между рассеивающей способностью электролита и величиной энергии активации: чем больше значение энергии активации, чем устойчивее комплексное соединение, тем лучше рассеивающая способность электролита. Энергия активации является наиболее удобным параметром для характеристики рассеивающей способности комплексных медных электролитов.

4. Обнаружено, что для добавок комплексообразователей, вызывающих химическую и концентрационную поляризацию, влияние температуры при постоянном потенциале катода на рассеивающую способность электролитов различно. В первом случае рассеивающая способность уменьшается с повышением температуры, во втором случае она остается почти неизменной.

5. Установлено противоположное влияние потенциала поляризации на рассеивающую способность и распределение металла на угловом катоде при химической и концентрационной поляризации. При химической поляризации повышение потенциала катода ухудшает распределение металла и понижает рассеивающую способность электролита. При концентрационной поляризации повышение потенциала катода улучшает распределение металла и повышает рассеивающую способность электролита.

6. При исследовании зависимости рассеивающей способности от концентрации комплексообразователя установлен ее сложный характер. Для комплексообразователей, вызывающих химическую поляризацию, рассеивающая способность увеличивается с увеличением концентрации добавки до определенного предела. Выше этого предела увеличение концентрации уменьшает рассеивающую способность. Для комплексообразователей, вызывающих концентрационную поляризацию, увеличение концентрации повышает рассеивающую способность электролита.

7. Установлено, что рассеивающая способность не находится в однозначной связи с общей величиной поляризации, включающей и химическую и концентрационную поляризацию. Положение Херинга и Блюма о том, что рассеивающая способность в основном зависит от скорости изменения катодной поляризации с плотностью тока, как показывают экспериментальные данные, неверно.

8. Намечен теоретический подход к выбору рабочих условий получения наилучшей рассеивающей способности для электролитов, содержащих добавки комплексообразователей.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
9.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Haring, W. Blum, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 44, 313, 1923; Le Pan, Trans Amer. Electrochem. Soc., 58, 423, 1930; Braund, Trans. Faraday Soc., 27, 661, 1930.
2. А. В. Измайлов, ЖФХ, 28, 179, 1954.
3. Н. Т. Кудрявцев, Гальванотехника. Гизлегпром, 1940.
4. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, М., 1943.
5. Н. П. Федотьев и А. И. Евтюхин, Труды Ленинградского ордена Трудового Красного Знамени химико-технологического института имени Ленсовета, вып. VIII, 1940 г.
6. Buse, Zeit. f. Electrochemie, 38, 783, 1932.
7. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
8. С. В. Горбачев и Е. П. Ангелопуло, Юбилейная научно-техническая конференция, МХТИ им. Д. И. Менделеева, Тезисы докладов, 1945 г.; С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950; Н. П. Жук, Диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1949.
9. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951; А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 296, 1952; С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 26, 933, 1952.
10. Leblanc u. Schick, Zs. phys. Chem., 46, 213, 1910.
11. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
12. Э. С. Саркисов, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, 421, 1937.
13. А. И. Левин и О. А. Есин, Журн. общей химии, 7, 1478, 1936.
14. О. А. Есин и Алфимова, Журн. физ. химии, 8, 137, 1936.
15. А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 229, 1954.
16. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 28, 236, 1954.

ДИНАМИКА ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ НА КАТИОНИТАХ

М. В. Товбин и Ф. Г. Дятловицкая

Первая классическая работа по изучению динамики сорбционных процессов была выполнена Н. А. Шиловым, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенским [1]. В дальнейшем вопрос о распределении вещества в работающем слое адсорбента был теоретически рассмотрен Викке [2]. Викке,на основании закона сохранения вещества, вывел уравнение баланса адсорбтива в слое адсорбента, решению которого было посвящено значительное количество работ.

А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов [3, 4] предположили, что кинетика адсорбции углем многих газообразных веществ определяется скоростью внешней диффузии. Основываясь на этом допущении, они создали количественную теорию динамики адсорбции на пористых адсорбентах, достаточно хорошо согласующуюся с экспериментом [5].

Значительно менее изучена динамика обменной адсорбции на синтетических смолах. Этому вопросу посвящено сравнительно небольшое количество работ [6].Во всех исследованиях, проведенных по изучению динамики обменной адсорбции, было установлено, что скорость процесса определяется условиями подвода ионов к внешней поверхности смолы или в ее капилляры.

Для теоретического расчета скорости обменной адсорбции необходимо установить, какая из стадий подвода вещества определяет скорость суммарного процесса. В ряде случаев установление кинетического режима процесса оказывается весьма сложным, а иногда этот режим может изменяться по ходу самого процесса [7].

Эта трудность, связанная с незнанием кинетического режима процесса, может быть устранена, если для вычисления его скорости использовать метод квазистационарных концентраций, разработанный Д. А. Франк-Каменецким [8]. Этим методом, одним из нас были выведены уравнения для скоростей адсорбции и десорбции, которые достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными [9]. Аналогичный метод может быть использован также и для вычисления скорости обменной адсорбции.

Процесс обменной адсорбции всегда состоит из двух последовательных стадий: 1) переноса вещества из фазы к поверхности адсорбента и 2) истинного процесса обмена, происходящего на поверхности смолы.

Скорость первого процесса, осуществляемого путем молекулярной диффузии — $v_{\text{дифф}}$, равна:

$$\frac{da}{dt} = v_{\text{дифф}} = DS\frac{c-x}{d}, \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии; S — поверхность, на которой происходит обменная адсорбция; c и x — концентрации диффундирующего иона в фазе и на поверхности смолы и d — толщина пограничного диффузионного слоя.

Скорость второй стадии $v_{\text{к}}$ легко вычислить, допуская наличие химической реакции между адсорбируемым ионом и смолой.

Для величины $v_{\text{к}}$ получаем:

$$v_{\text{к}} = KS\left(1-\frac{a}{a_\infty}\right)x, \tag{2}$$

где a и a_∞ — количества ионов, поглощенных смолой к моменту времени t и при равновесии, и K — постоянная величина.

Используя условие стационарности ($v_{\text{дифф}} = v_{\text{к}}$) для величины x, находим:

$$x = \frac{c}{\frac{dK}{D}\left(1-\frac{a}{a_\infty}\right)+1}. \tag{3}$$

Уравнение (3) можно упростить для случая, имеющего наибольшее практическое значение, когда $a \ll a_\infty$. В этом случае для величины x мы с достаточной степенью точности можем написать:

$$x = \frac{c}{\frac{dK}{D} + 1}. \tag{4}$$

Подставляя далее значение x в уравнение (2), мы, после интегрирования и учета начальных условий, получаем:

$$t = \frac{a_\infty}{K_1} \ln \frac{a_\infty}{a_\infty - a}, \tag{5}$$

где K_1 — постоянная величина.

В настоящей работе мы поставили себе целью выяснить кинетический режим обменной адсорбции на катионитах и проверить уравнение (5) для скорости этого процесса.

Экспериментальная часть

Принцип примененного метода изучения обменной адсорбции сводится к следующему: через навеску катионита, помещенного в колонку, пропускался раствор исследуемой соли с постоянной скоростью. Этот раствор после выхода из колонки собирался в приемники, которые через известные промежутки времени сменялись и полученные порции фильтрата оттитровывались 0,05 N раствором NaOH. По количеству щелочи, ушедшей на титрование, рассчитывалась скорость обменной адсорбции. Для поддержания постоянной скорости тока раствора через слой катионита (что было весьма существенно) применялась установка, подробно описанная М. В. Товбиным и А. Д. Гринберг [7].

При использовании этой установки удавалось получать достаточно хорошо воспроизводимые результаты измерений скорости обменной адсорбции. Расхождения между результатами параллельных опытов обычно не превышали 3—5%. Несмотря на это, мы всегда ставили не менее трех параллельных опытов.

Обменная адсорбция изучалась на «вофатите Р», который до опытов тщательно регенерировался соляной кислотой, промывался дестиллированной водой (до полноты удаления Cl^-) и доводился до воздушно-сухого состояния.

Основные характеристики примененного «вофатита Р» приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика «вофатита Р»

Влажность	25,53%
Насыпной вес	0,696 г/см³
Гранулометрический состав:	
Фракция от 2 до 3 мм	0,22%
» » 1 до 2 мм	50,88%
» » 0,5 до 1 мм	36,24%
» > 0,5 мм	12,66%
Емкость по Ca^{++}	2,80*
Емкость по Na^+	3,04*

* В процентах от веса воздушно-сухой смолы.

Для выяснения кинетического режима гетерогенных реакций существенное значение имеет изучение влияния скорости тока на динамику процесса. В связи с этим в первой серии опытов мы определили скорости обменной адсорбции (для обмена $H^+ — Ca^{++}$ и $H^+ — Na^+$) при различных скоростях тока раствора (v). Для опытов в колонку помещали 5 г «вофатита Р» (высота $h = 20$ мм) и пропускали через него с известной скоростью (v мл/мин) 0,05 N раствор $Ca(NO_3)_2$ (или 0,05 N раствор NaCl).

Результаты опытов по изучению скорости обмена $H^+ - Ca^{++}$ приведены на рис. 1 (результаты аналогичных опытов для обмена $H^+ - Na^{++}$ совершенно тождественны и поэтому мы их не приводим).

Как видно из рис. 1, скорость тока раствора сильно влияет на динамику процесса. Это указывает на то, что в обменной адсорбции существенную роль играет процесс диффузии (транспорт ионов из раствора к внешней поверхности зерен катионита).

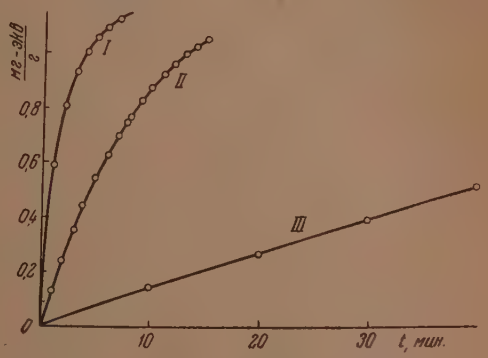


Рис. 1. Кинетика обменной адсорбции (H^+—Ca^{++}) $t = 22°$; $h = 20$ мм; $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$ При трех скоростях раствора: I—v=200 мл/мин; II — $v = 20$ мл/мин; III — $v = 2$ мл/мин

Из рис. 1 видно также, что скорость процесса обменной адсорбции весьма сильно зависит от количества поглощенных катионитом ионов (a мг-экв/г).

Зависимость скорости процесса от количества поглощенных катионитом ионов (для обмена $H^+ - Ca^{++}$) представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, по мере увеличения количества поглощенных ионов скорость обменной адсорбции резко уменьшается. При этом зависимость $\frac{da}{dt}$ от a (в особенности при небольшой скорости протекания раствора через катионит) имеет примерно линейный характер. Угол наклона прямых, изображающих зависимость между $\frac{da}{dt}$ и a, тем больше, чем выше начальная скорость процесса, т. е. чем выше первоначальная скорость обменной адсорбции, тем быстрее она падает по мере поглощения катионитом ионов.

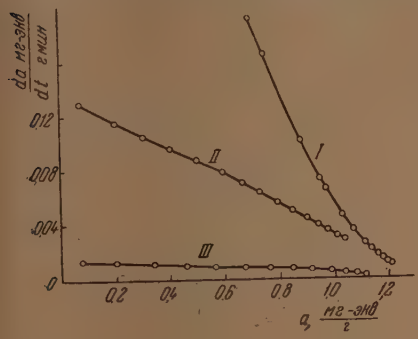


Рис. 2. Зависимость скорости обменной адсорбции ($H^+ - Ca^{++}$) от количества поглощенных катионитом ионов. $t = 22°$; $h = 20$ мм; $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$. I — $v = 200$ мл/мин; II — $v = 20$ мл/мин; III — $v = 2$ мл/мин

Аналогичная зависимость была описана при изучении динамики десорбции с пористых адсорбентов [7].

Отмеченную закономерность особенно отчетливо можно проследить на рис. 3, на котором изображена зависимость скорости обменной адсорбции от времени (при различных значениях скорости протекания раствора через слой катионита — v).

Зависимость скорости обменной адсорбции от скорости тока раствора (при постоянном количестве поглощенных катионитом ионов) достаточно хорошо описывается уравнением:

$$\frac{da}{dt} = kv^n, \tag{6}$$

где k и n — постоянные величины.

Значение показателя степени n в уравнении (6), как видно из табл. 2, закономерно изменяется по мере увеличения a.

Коэффициент n при небольших величинах a имеет значение, характерное для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области.

По мере возрастания количества ионов, поглощенных катионитом, величина n закономерно уменьшается. Этот факт, повидимому, указывает

Таблица 2

Зависимость показателя степени в уравнении (6) от количества поглощенных катионитом ионов
$t = 22°$; $h = 20$ мм

$a\left(\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}\right)$	n
0,30	0,802
0,50	0,721
0,70	0,642
0,85	0,580
1,05	0,466

Таблица 3

Кажущаяся энергия активации процесса обменной адсорбции (H^+—Ca^{++}). $h = 20$ мм; $v = 20$ мл/мин; $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$

$a\left(\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}\right)$	$E\left(\frac{\text{кал.}}{\text{г-ион}}\right)$
0,450	1850
0,550	2300
0,650	2760
0,800	3460
0,935	4240

на то, что с возрастанием количества ионов, поглощенных катионитом, все бо́льшую и бо́льшую роль в динамике процесса начинает играть диффузия в глубь его зерен. Для проверки последнего вывода мы поставили опыты по изучению зависимости скорости обменной адсорбции от температуры, результаты которых приведены на рис. 4.

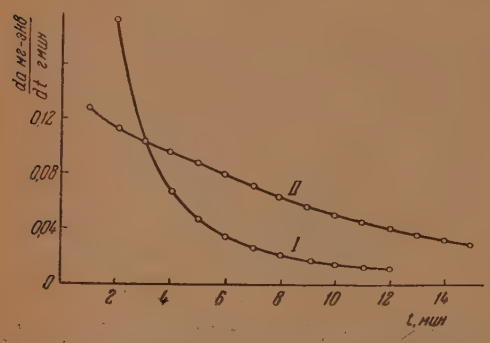


Рис. 3. Зависимость скорости обменной адсорбции (H^+ — Ca^{++}) от времени. $t = 22°$; $h = 20$ мм; $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$. I — $v = 200$ мл/мин; II — $v = 20$ мл/мин

Используя данные, приведенные на рис. 4, мы рассчитали значения кажущейся энергии активации этого процесса при различных количествах поглощенных катионитом ионов. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, кажущаяся энергия активации процесса обменной адсорбции очень мала. Это указывает на то, что при небольших количествах поглощенных катионитом ионов процесс протекает во внешнедиффузионной области. По мере увеличения количества поглощенных катионитом ионов, закономерно возрастает кажущаяся энергия активации обменной адсорбции, что свидетельствует о постепенном переходе процесса во внутреннедиффузионную область. Таким образом, результаты всех описанных опытов показывают, что процесс обменной адсорбции протекает в области промежуточной между внешне- и внутреннедиффузионной.

В следующей серии опытов было изучено влияние концентрации раствора соли на скорость обмена (H^+ — Ca^{++}). Для этого через слой катионита высотой $h = 20$ мм (навеска катионита была 8 г) пропускались растворы $Ca(NO_3)_2$ различных концентраций (при $v = 20$ мл/мин).

Полученные результаты приведены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, по мере увеличения концентрации раствора $Ca(NO_3)_2$ возрастает скорость обменной адсорбции.

Все закономерности, отмеченные при рассмотрении результатов первой серии опытов, полностью воспроизводятся при изучении зависимости

скорости обменной адсорбции от концентрации обменивающегося катиона. Иными словами, при обменной адсорбции наблюдается закономерность, сводящаяся к тому, что скорость процесса (при определенном значении a) пропорциональна количеству обменивающихся ионов, проходящих за единицу времени через слой катионита.

Для иллюстрации справедливости этого вывода в табл. 4 приведены скорости обменной адсорбции (при различных значениях a) в условиях, когда через слой катионита в единицу времени проходит одинаковое количество обменивающихся ионов.

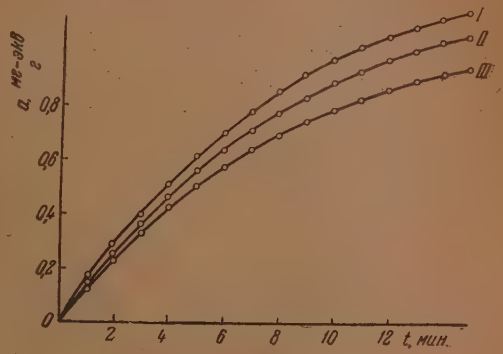


Рис. 4. Кинетика обменной адсорбции (H^+ — Ca^{++}) при различных температурах. $v = 20$ мл/мин; $h = 20$ мм; $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$. I — $t = 41°$; II — $t = 22°$; III — $t = 4°$

Представляло интерес выяснить также влияние величины зерен катионита на динамику обменной адсорбции. С этой целью мы получили две фракции «вофатита Р» с диаметром зерен $d \approx 1{,}5$ и 0,27 *мм* и изучили на них динамику обменной адсорбции (для обмена $H^+ — Ca^{++}$).

Для опытов брали 2 г катионита ($h = 5$ мм) и пропускали 0,05 N раствор $Ca(NO_3)_2$ со скоростью $v = 20$ мл/мин. Результаты этих опытов приведены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что с уменьшением размера зерен катионита скорость обменной адсорбции, как и следовало ожидать, увеличивается. Особенно большие различия в скоростях процесса наблюдаются в его начальных стадиях (когда процесс протекает во внешнедиффузионной области). С увеличением времени, различие в скоростях обменной адсорбции постепенно сглаживается.

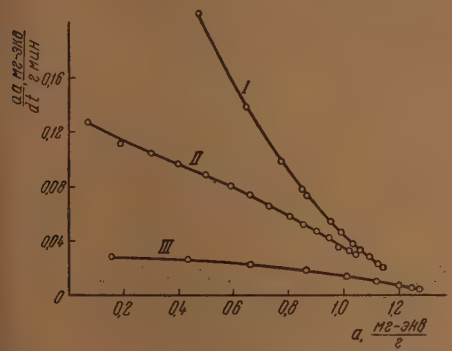


Рис. 5. Зависимость скорости обменной адсорбции (H^+ — Ca^{++}) от количества адсорбированного вещества. $h = 20$ мм; $v = 20$ мл/мин; $t = 22°$

При трех различных концентрациях в растворе:
I — $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}25N$; II — $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$; III — $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}01N$

В дальнейшем мы изучили влияние высоты слоя катионита на динамику процесса обменной адсорбции. Параллельно для проверки уравнения (5) была изучена также кинетика ионного обмена на слое катионита толщиной в одно зерно ($h \approx 1{,}0$ мм). Последние опыты ставились следующим образом: 0,3 г «вофатита Р» равномерно укладывались на листок фильтровальной бумаги, положенной на дно колонки. Сверху слой вофатита покрывался вторым листком фильтровальной бумаги и прижимался стеклянной держалкой. Через такой слой вофатита (толщиной в одно зерно) со скоростью $v = 2$ мл/мин. пропускали 0,05 N раствор $Ca(NO_3)_2$. Полученные данные, а также результаты проверки уравнения (5) приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, совпадения между найденными и вычисленными значениями величины a можно считать вполне удовлетворительными. Некоторое несоответствие между вычисленными и найденными значе-

Таблица 4

Влияние концентрации обменивающихся ионов и скорости тока раствора на динамику обменной адсорбции (H^+—Ca^{++}). $t = 22°$; $h = 20$ мм

$a\left(\frac{\text{мг-экв}}{\text{г}}\right)$	$\frac{da}{dt}\left(\frac{\text{мг-экв}}{\text{г-мин.}}\right)$	
	$c = 0{,}05N$ $v = 100$ мл/мин.	$c = 0{,}25N$ $v = 20$ мл/мин.
1,05	0,036	0,033
0,95	0,059	0,052
0,84	0,084	0,076
0,75	0,122	0,104
0,70	0,140	0,120

Таблица 5

Обменная адсорбция на слое «вофатита Р», толщиной в одно зерно; $t = 22°$; $h = 1{,}0$ мм; $v = 2$ мл/мин.; $K_1 = 0{,}0808$

t (мин.)	a (мг-экв/г)		Расхождение (%)
	эксперим.	вычисл.	
5	0,434	0,351	—19,1
10	0,666	0,614	— 7,8
15	0,832	0,811	— 2,5
20	0,962	0,959	— 0,3
25	1,070*	1,070*	—
30	1,150	1,150	± 0,0
35	1,215	1,214	— 0,1
40	1,265	1,260	— 0,4
45	1,300	1,296	— 0,3
50	1,325	1,322	— 0,2
55	1,350	1,340	— 0,7
60	1,370	1,356	— 1,0
∞	1,400	—	—

* Величина использовалась для вычисления значения K_1 в уравнении (5).

ниями a наблюдается лишь в самом начале процесса. Этого и следовало ожидать, так как при выводе уравнения (5) мы считали всю поверхность катионита равнодоступной, что в действительности не имеет места. Фактически, в первой стадии обменной адсорбции идет заполнение наиболее доступной (внешней) поверхности зерен катионита и поэтому скорость процесса оказывается большей, чем это следует из уравнения (5).

В дальнейшем мы изучили скорость обменной адсорбции при различных высотах слоя катионита ($h = 5{,}10$ и 20 мм; навески катионита были соответственно 2,4 и 8 г). Результаты этих опытов приведены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, скорость обменной адсорбции, рассчитанная на единицу веса катионита, уменьшается с увеличением высоты слоя ионообменника.

В последней серии опытов была изучена динамика регенерации катионита (процесса обмена Ca^{++} — H^+).

Для этого был изготовлен «вофатит Р», полностью и частично (на 50%) насыщенный ионами кальция. Через слой такого катионита высотой

$h = 20$ мм (навеска катионита равнялась 8 г) со скоростью $v = 20$ мл/мин. пропускался 2 N раствор HCl.

Приемники, с проходящей через катионит жидкостью, сменялись каждую минуту и количество Ca^{++} в полученных порциях фильтрата определялось объемноаналитически. Результаты этих опытов приведены на рис. 8.

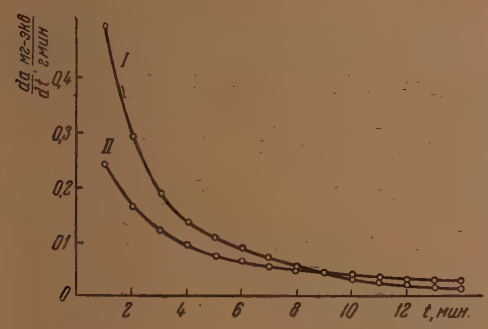


Рис. 6. Изменение скорости обменной адсорбции ($H^+ — Ca^{++}$) во времени. $t = 22°$; $h = 5$ мм; $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$ Для зерен катионита двух различных диаметров: $I — d = 1{,}5$ мм; $II — d = 0{,}27$ мм

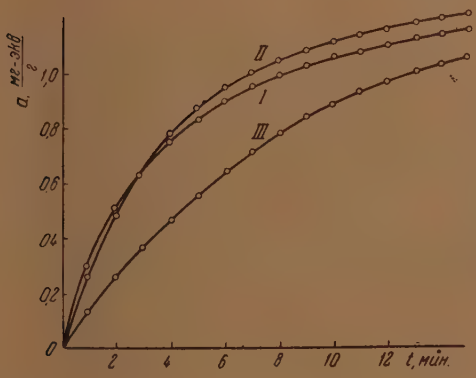


Рис. 7. Кинетика обменной адсорбции ($H^+ — Ca^{++}$). $t = 22°$; $v = 20$ мл/мин; $c_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}05N$ При трех различных высотах слоя катионита: $I — h = 5$ мм; $II — h = 10$ мм; $III — h = 20$ мм

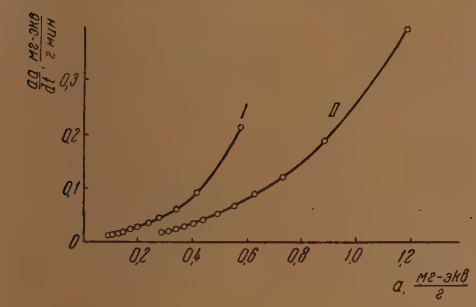


Рис. 8. Динамика регенерации «вофатита Р». $t = 22°$; $v = 20$ мл/мин; $h = 20$ мм; $c_{HCl} = 2N$. I — при первоначальной степени заполнения, равной 50% емкости; II — при первоначальной степени заполнения, равной 100% емкости

Как видно из рисунка, скорость регенерации катионита быстро падает по мере уменьшения количества поглощенных им ионов. Следует отметить, что скорость процесса неоднозначно определяется количеством поглощенных катионитом ионов. Это, повидимому, объясняется перераспределением поглощенных ионов со временем в зернах и в слое катионита и указывает на роль внутренней диффузии в процессе регенерации ионообменника. Подобное явление наблюдали Кунин и Майер [6], при изучении ионного обмена на анионитах, а также М. В. Товбин и А. Д. Гринберг [7], исследуя динамику десорбции с пористых адсорбентов.

Выводы

1. Изучена динамика обменной адсорбции на слое «вофатита Р» и влияние на нее ряда факторов (скорости тока раствора, температуры, концентрации раствора, размера зерен и высоты слоя катионита).

2. Показано, что процесс обменной адсорбции при незначительных количествах поглощенных катионитом ионов протекает во внешнедиффузионной области. По мере увеличения количества поглощенных ионов процесс постепенно переходит во внутреннедиффузионную область.

3. На основании метода квазистационарных концентраций выведено уравнение для скорости обменной адсорбции, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при изучении кинетики обменной адсорбции на слое катионита толщиной в одно зерно.

Академия наук УССР
Институт гидробиологии
Киев

Поступила
23.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенский, ЖРХО, 61, 1107, 1929.
2. Wicke, Koll.-Ztschr., 86, 295, 1939.
3. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. И. Веничкина, Журн. физ. химии, 15, 17, 1941.
4. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945; 20, 1113, 1946.
5. А. Н. Харин и П. Н. Протасов, Журн. физ. химии, 22, 1219, 1948.
6. Kunin a. Meyers, Journ. phys. acoll. chem., 51, 1111, 1947; Beaton a. Furnas, Ind. Eng. chem., 33, 1500, 1941; Thomas, Journ. am. chem. Soc., 66, 1664, 1944; Boyd, Meyers a. Adamson, ibid, 69, 2849, 1947; Boyd, Adamson a. Meyers, ibid, 69, 2836, 1947.
7. М. В. Товбин и А. Д. Гринберг, Журн. физ. химии, 26, 156, 1952,
8. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 13, 756, 1939.
9. М. В. Товбин и А. В. Товбин, Журн. физ. химии, 25, 1141, 1951; М. В. Товбин и А. В. Товбин, Укр. хим. журн., 16, 384, 1950; М. В. Товбин и А. В. Товбин, Труды Киевского института усовершенствования провизоров, 1, 190, 1951.

МЕХАНИЗМ ИНГИБИТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская

Исследованиями Л. И. Каштанова и О. Н. Олещук [1] было доказано, что при процессе окисления сернистого ангидрида в водных растворах решающую роль играет поверхность раствора.

Л. И. Каштановым и А. Б. Лукьяновым [2] была доказана прямая зависимость между действием ингибиторов и их поверхностной активностью, а также связь величины полярности ингибиторов и их ингибирующего действия на процессы окисления бисульфита.

Работами Л. И. Каштанова и Л. Н. Соколовой [3], Л. И. Каштанова и Н. В. Казанской [4] доказано образование неустойчивых соединений типа комплекса между сернистым ангидридом и фенолами. Представлялось интересным исследовать тормозящее действие ароматических аминов на процессы окисления сульфита натрия, а также изучить устойчивость соединений названных выше ингибиторов с сернистым ангидридом.

Таблица 1

Наименование ингибитора	Величина поверхностного натяжения
Толуидин-орто . . .	72,2
Толуидин-пара . .	72,0
Анилин	72,0
Толуидин-мета . . .	69,25

Изучение процессов окисления сернистокислого натрия в присутствии ингибиторов производилось на установке, описанной в работе Л. И. Каштанова и В. П. Рыжова [5].

Выделение и анализ соединений сернистого ангидрида и ароматических аминов производились так же, как в работе Л. И. Каштанова и Н. В. Казанской [4].

Поверхностное натяжение, определенное по методу Ребиндера, показало, что все амины, за исключением метатолуидина, обладают слабой поверхностной активностью и весьма близки друг к другу. Поверхностное натяжение указанных в таблице аминов измерялось в водных растворах при температурах и концентрациях опыта окисления сульфита натрия.

Ниже (табл. 1) приводятся данные определений поверхностных натяжений ароматических аминов.

Характеристика выделенных соединений аминов и сернистого ангидрида приводится ниже (табл. 2).

Таблица 2

Наименование соединения	% SO_2 в полученном соединении	% SO_2 теоретически найденный	Дипольный момент амина	Характеристика устойчивости соединений
Анилин и сернистый ангидрид $[C_6H_5NH_2]_2SO_2$	27,0	25,6	1,53	Устойчив, $t°$ разложения + 37°C
Толуидин-орто и сернистый ангидрид $[CH_3C_6H_4NH_2]_2SO_2$	23,2	23,0	1,58	Устойчив, $t°$ разложения + 5°C
Толуидин-пара и сернистый ангидрид	—	—	1,27	Не устойчив, не выделен

Полученные соединения представляют кристаллические продукты желтого цвета, медленно разлагающиеся на воздухе с выделением сернистого ангидрида. Установить формулу соединения между толуидином-пара и сернистым ангидридом не представляется возможным ввиду его малой устойчивости. Как видно из табл. 2, наблюдается связь между полярностью ингибитора и устойчивостью соединения, образованного ингибитором и сернистым ангидридом.

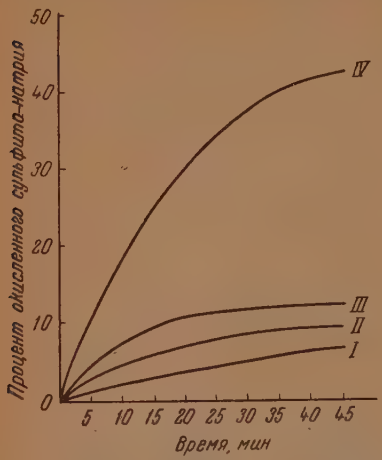


Рис. 1. Кривые ингибиторного действия ароматических аминов на процесс окисления сульфита натрия. (Данные получены при $t = 0°$ С): *I* — толуидин-мета, *II* — толуидин-орто, *III* — анилин, *IV* — толуидин-пара

В предыдущей работе Л. И. Каштанова и Н. В. Казанской [4] установлена аналогичная закономерность между полярностью ингибиторов — фенолов и устойчивостью полученных комплексов этих фенолов с сернистым ангидридом.

Изучение ингибиторного действия ароматических аминов на скорость окисления сульфита натрия проводилось при температурах 0; 25; 40°. Концентрация растворов ингибиторов во всех опытах была 0,1%. Результаты исследования при температуре 0° приводятся на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что чем меньшей полярностью обладает данный ингибитор, тем меньшее тормозящее действие оказывает он на процесс окисления сульфита в водных растворах. Исключение составляет ингибитор толуидин-мета.

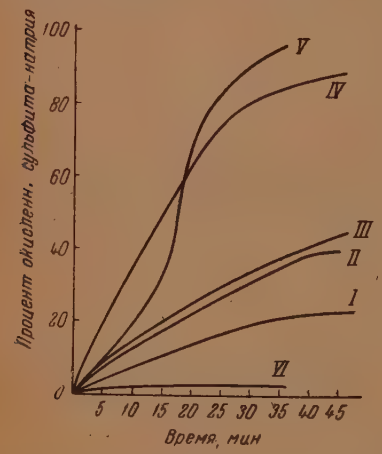


Рис. 2. Кривые ингибиторного действия ароматических аминов на процесс окисления сульфита натрия. (Данные получены при $t = 20°$ С): *I* — толуидин-мета, *II* — толуидин-орто, *III* — анилин, *IV* — толуидин-пара, *V* — без ингибитора, *VI* — гидрохинон

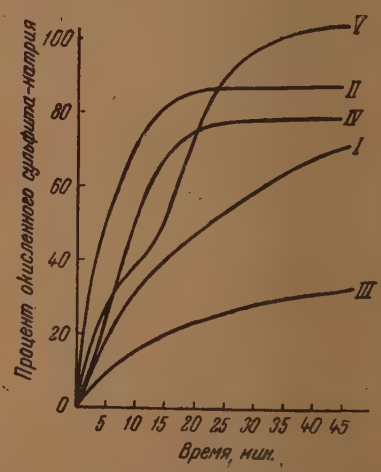


Рис. 3. Кривые ингибиторного действия ароматических аминов на процесс окисления сульфита натрия. (Данные получены при $t = 40°$ С): *I* — толуидин-орто, *II* — толуидин-пара, *III* — ингибитор толуидин-мета, *IV* — ингибитор анилин, *V* — без ингибитора

Активность ингибиторов располагается следующим образом: толуидин-орто (1,58) > анилин (1,53) > толуидин-пара (1,27); в скобках даны дипольные моменты ингибиторов.

В силу того что толуидин-мета (1,43) обладает, по сравнению с остальными, большей поверхностной активностью, то, как было указано в начале данной работы, он должен сильнее отравлять поверхность раствора; следовательно, ингибиторное действие толуидин-мета должно быть более активным, чем вышеописанных ингибиторов, поверхностное натяжение которых совпадает.

Описанные выше закономерности совпадают с данными, полученными при торможении реакции окисления сульфита натрия при температуре 20° (рис. 2).

Здесь для сопоставления с предыдущими работами изучено также ингибирующее действие гидрохинона.

Полученный ряд по степени падения ингибиторного действия располагается следующим образом: гидрохинон (2,47) > толуидин-орто (1,58) > > анилин (1,53) толуидин-пара (1,27).

Толуидин-мета (1,43) составляет исключение из этого ряда по причинам, указанным выше (см. рис. 1, 2, 3).

Та же закономерность повторяется и при температуре 40° (рис. 3).

На рис. 4 по оси абсцисс отложена активность ингибиторов.

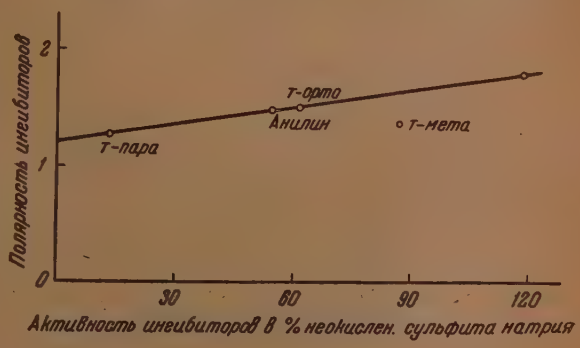


Рис. 4. Кривая сравнительной активности ингибиторов

По оси ординат отложены полярные моменты исследованных ингибиторов. Как показывает рис. 4, все точки укладываются на прямой, за исключением толуидина-мета, который дал отклонение.

Таким образом, удалось установить, что, в случае одинаковой поверхностной активности катализаторов, ингибирующий эффект находится в прямой зависимости от величины дипольного момента.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что механизм ингибирующего действия заключается в образовании соединений между ингибитором и ингибируемым веществом.

2. Установлено, что устойчивость соединений между ингибитором и ингибируемым веществом зависит от величины полярности ингибитора.

3. Установлено, что активность ингибитора связана прямой зависимостью с величиной дипольного момента ингибитора.

4. Установлено, что ингибирующее действие увеличивается с понижением температуры.

Инженерно-экономический институт им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
13.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Каштанов и О. Н. Олещук, ЖОХ, 8, 182, 1937.
2. Л. И. Каштанов и А. Б. Лукьянов, Сборник трудов химического факультета МИЭИ, 1951, изд. Сов. Наука.
3. Л. И. Каштанов и Л. Н. Соколова, ЖОХ, 9, 1484, 1951.
4. Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская, Сборник трудов химического факультета МИЭИ, 1954, изд. Сов. Наука.
5. Л. И. Каштанов и В. П. Рыжов, ЖОХ, 6, 732, 1935.

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АНОДНОЙ ПЛЕНКИ НА АЛЮМИНИИ

И. В. Кротов

В авиационной промышленности широко пользуются анодной обработкой авиационных алюминиевых сплавов в растворах серной кислоты для сообщения им повышенной коррозионной устойчивости, усиливаемой обычно нанесением на эти сплавы после их анодирования лаков или красок.

Сето и Мийата исследовали анодное поведение алюминия в водных растворах щавелевой кислоты [1].

По мнению указанных авторов, на алюминиевом аноде сразу же образуется очень тонкий прианодный слой, состоящий главным образом из Al_2O_3. Этот прианодный слой окиси алюминия пронизан порами, образующимися вследствие неравномерного разрушения его под действием электролита (у авторов — анионов электролита). Кислород, возникающий при электрическом разряде в этих порах, образует новый прианодный слой, который является заменой старого прианодного слоя.

Газообразный кислород, собравшийся в порах прианодного слоя, препятствует прямому контакту между электролитом и основным металлом и предупреждает переход алюминия в раствор вследствие коррозии.

Руммель [2], работавший с растворами смеси щавелевой и янтарной кислот, считает, что после наложения потенциала на алюминиевом аноде образуется прежде всего очень тонкий основной компактный слой окиси. Так как этот слой очень тонок, то он пробивается током и становится пористым. Под пористым слоем образуется новый сплошной слой, который опять пробивается, и т. д.

Слой перестает расти, когда напряжение из-за удлинения пор уже становится недостаточным для пробивания основной пленки.

Рост толстых слоев подобен росту тонких слоев. Имеются только следующие отклонения. Электролит при соприкосновении с оксидом переводит таковой в гидрат окиси.

Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина в работе 1942 г. [3], основываясь на утверждении Руммеля [2] и других исследователей, считают, что при анодной поляризации имеет место проникновение окислителя через пленку к поверхности алюминия.

В анодной пленке на алюминии, по Г. В. Акимову, Н. Д. Томашову и М. Н. Тюкиной, имеются два слоя: тонкий, относительно плотный, прилегающий к металлу и состоящий из малогидратированной Al_2O_3, и толстый рыхлый слой, состоящий из Al_2O_3, в значительной степени гидратированной.

По их мнению, в настоящее время еще трудно сделать заключение о механизме образования тонкой пленки на алюминии, хотя можно представлять этот механизм в нескольких вариантах.

По Н. Д. Томашову и М. Н. Тюкиной [4] под слоем сравнительно толстой (пористой), проницаемой для электролита анодной пленки на алюминии находится непосредственно в контакте с металлом тонкая сплошная пленка окиси алюминия — Al_2O_3.

Тонкая пленка в дальнейшем пробивается током и под ней снова образуется сплошная новая тонкая пленка. Так происходит постепенное нарастание толщины более толстой наружной пленки, в той или иной степени гидратированной.

По Андерсону [5], процесс роста анодной пленки на алюминии в растворе серной кислоты происходит внутри тонкого компактного барьерного слоя окиси алюминия, находящегося в контакте с металлом. Прохождение тока через окись алюминия происходит таким образом, что алюминий переходит из металла в окись, растворяясь в ней и оставляя вакантные места, в которые силой электрического поля направляются ионы кислорода.

А. Г. Самарцев [6] предполагает, что при анодном оксидировании алюминия в серной кислоте алюминий сначала переходит в раствор, затем в прианодном слое жидкости, вследствие гидролиза, выпадает осадок гидроокиси алюминия, который образует сплошную пленку на поверхности металла. Под действием тока в дальнейшем пленка гидроокиси обезвоживается и приобретает пористое строение. Так как ток проходит только внутри пор, то здесь развивается значительное количество тепла, вызывающего обезвоживание пленки.

Эдвардс и Келлер [7] считают, что покрытия на алюминии при его анодном окислении в серной, щавелевой, хромовой и борной кислотах, являются, как это может быть установлено методами диффракции электронов и рентгеновских лучей, аморфными.

К такому же заключению пришли Деккер и Ван-Геель [8]. Эти исследователи показали, между прочим, что образование кристаллического слоя в анодном покрытии на алюминии происходит в порах имеющегося аморфного слоя.

Трилля и Тертион [9] в результате рентгенографического и электронографического исследования анодных пленок на алюминии, полученных в растворах серной кислоты, установили, что самый наружный слой пленки, повидимому, содержит бемит, безводную γ-окись алюминия и, возможно, окись в переходной кристаллической форме. Опыты по постепенному стравливанию пленки показали, что структура поверхностных слоев пленки не идентична структуре глубже расположенных слоев пленки, являющихся, повидимому, аморфными.

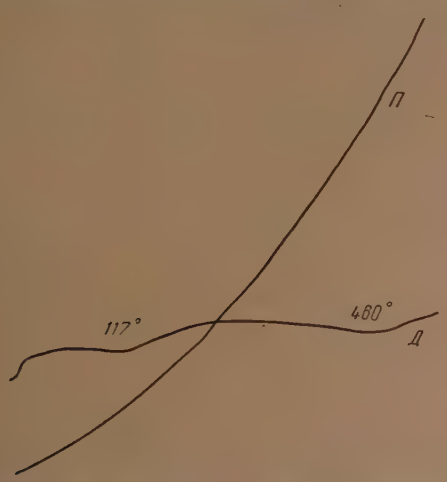
Тэйлор, Теккер и Эдвардс [10] показали, что если напряжение при образовании анодной пленки на алюминии превышает 100 V, то пленка состоит из γ-окиси алюминия независимо от природы примененного электролита.

Представляет интерес сопоставление состава анодных пленок на алюминии с составом природных гидроокисей алюминия. Известны следующие природные гидроокиси алюминия: диаспор и бемит $Al_2O_3H_2O$ или $AlOOH$; боксит $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ и гибсит или гидралгилит $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ или $Al(OH)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Нами было осуществлено химико-аналитическое и термографическое [11] исследования пленок на алюминиевой фольге, подвергнутой анодированию (200 г H_2SO_4 на 1 л воды; напряжение 12 V; температура ванны от 12 до 20°, длительность процесса 1 час), промывке, сушке на воздухе и растиранию в порошок.

Исходная алюминиевая фольга (толщиной 0,03 мм) содержала алюминия 100% (±0,1%).



Термограмма для анодной пленки на алюминии

Порошок анодированного алюминия после дополнительной сушки на воздухе до постоянного веса содержал свободного алюминия 4,56%, а после нагревания в процессе термографирования от комнатной температуры до ~550° содержал свободного алюминия 4,87%. Уменьшение веса в связи с нагреванием составляет 6,85%. В исходном порошке анодированного алюминия было всего алюминия связанного и свободного 44,67%.

Отсюда, учитывая приведенные выше данные, получаем в исходном порошке анодированного алюминия: Al свободного 4,56%, $Al(OH)_3$ 27,14%; $AlOOH$ 68,3%.

Если сумму процентных содержаний $Al(OH)_3 + AlOOH$ взять за 100,

то тогда в анодной пленке на алюминии содержание $Al(OH)_3 = 28,44\%$ и содержание $AlOOH = 71,56\%$.

Потеря воды при нагревании исходного порошка анодированного алюминия во время термографирования составляет 6,27%. Эта цифра близка к 6,85%, найденной в результате прямого опыта.

Из приведенных данных анализа можно сделать заключение о практическом отсутствии в анодной пленке на алюминии окиси алюминия.

Рисунок изображает ход кривых дифференциальной (*D*) и прямой (*П*) записи температуры при нагревании полученного из анодированной фольги порошка от комнатной температуры до температуры $\sim 600°$.

Кривая (*D*) дифференциальной записи температуры, изображенная на рисунке, показывает довольно протяженный эндотермический участок, соответствующий, повидимому, переходу $Al(OH)_3$ в $AlOOH$, и начало второго эндотермического участка, отвечающего переходу $AlOOH$ в Al_2O_3.

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССА АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Установленный нами факт, что в анодной пленке на алюминии, полученной в растворах серной кислоты, имеются только $AlOOH$ и $Al(OH)_3$, заставляет заново пересмотреть теоретические представления о механизме процесса анодирования.

Прежде всего надо оценить возможности протекания различных процессов на алюминиевом аноде. Для приближенной оценки значений электродных потенциалов, отвечающих различным реакциям окисления алюминия, мы воспользуемся вычисленными по данным справочников значениями тепловых эффектов этих реакций, ввиду отсутствия всех данных для вычислений значений свободных энергий упомянутых реакций. Обратимся к вариантам:

I вариант

$$2Al + 3H_2O + 3SO_4^{--} - 6e = 3H_2SO_4 + Al_2O_3.$$

$$^1/_3\ Al + {}^1/_2\ H_2O = {}^1/_6\ Al_2O_3 + {}^1/_2\ H_2 + 29,1\ \text{ккал};\ E_H \approx -1,26\ V.$$

II вариант

$$2Al + 4H_2O + 3SO_4^{--} - 6e = 3H_2SO_4 + 2AlOOH.$$

$$^1/_3\ Al + {}^2/_3\ H_2O = {}^1/_3\ AlOOH + {}^1/_2\ H_2 + 28,07\ \text{ккал};\ E_H \approx -1,22\ V$$

III вариант

$$2Al + 6H_2O + 3SO_4^{--} - 6e = 3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3.$$

$$^1/_3\ Al + H_2O = {}^1/_3\ Al(OH)_3 + {}^1/_2\ H_2 + 30,62\ \text{ккал};\ E_H \approx -1,38\ V.$$

IV вариант

$$2Al + 3SO_4^{--} - 6e = Al_2(SO_4)_3.$$

$$^1/_3\ Al + {}^1/_2\ H_2SO_4 = {}^1/_6\ Al_2(SO_4)_3 + {}^1/_2\ H_2 + 39,56\ \text{ккал};\ E_H \approx -1,72\ V.$$

Сравнивая данные вариантов, приходим к выводу, что наиболее вероятным анодным процессом, могущим протекать только на активной (не покрытой пленкой) поверхности алюминия, является процесс

$$1)\quad 2Al + 3SO_4^{--} - 6e = Al_2(SO_4)_3\ \text{с}\ E_H \approx -1,72V.$$

На участках, покрытых пленкой, могут протекать (здесь мы не рассматриваем отдельные стадии каждого процесса) три процесса:

$$2)\quad 2Al + 3SO_4^{--} + 6H_2O - 6e = 3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3\ \text{с}\ E_H \approx -1,33\ V.$$

$$3)\quad 2Al + 3SO_4^{--} + 4H_2O - 6e = 3H_2SO_4 + 2AlOOH\ \text{с}\ E_H \approx -1,22\ V.$$

$$4)\quad 2Al + 3SO_4^{--} + 3H_2O - 6e = 3H_2SO_4 + Al_2O_3\ \text{с}\ E_H \approx -1,26\ V.$$

Как известно, алюминий, соприкасающийся с воздухом, покрыт тонкой пленкой окислов толщиной порядка 100 Å.

Можно предположить, что при соприкосновении с раствором кислоты эта пленка окислов будет разъедена в наиболее уязвимых местах. В этих порах в первоначальной пленке, очевидно, идет процесс 1). На остальных участках, покрытых окисной пленкой, наиболее вероятно протекание процесса 3) и частично 2). Дело в том, что если бы образовалась пленка Al_2O_3, представляющая собой диэлектрик, то через такую пленку перемещение ионов Al^{+++} требует затраты большей энергии, чем перемещение ионов через пленку AlOOH, образующуюся по реакции 3) и представляющую собой лучший проводник для ионов, чем Al_2O_3.

Протекание реакции 2), вероятно, затрудняется тем, что переход ионов алюминия с электрода в малокомпактную пленку гидрата окиси алюминия, не имеющую кристаллического строения и по структуре напоминающую гель, весьма затруднено.

Таким образом, мы приходим к заключению, что в порах исходной пленки окислов на алюминиевом аноде идет процесс 1), а на участках, покрытых пленкой, преимущественно идет процесс 3) и в меньшей степени процесс 2).

Образующиеся по реакции 1) ионы Al^{+++}, повидимому, непрерывно оттесняют ионы водорода от анодируемой поверхности алюминия и тем самым оказывают защитное действие по отношению к пленке, образующейся при анодировании.

AlOOH, образующаяся на участках, покрытых пленкой, может являться электродом, на котором происходит процесс 3).

Когда пленка на алюминии при его анодировании достигает большой толщины, процесс 1) будет сильно затруднен из-за увеличения глубины поры и сопротивления электролита в ней. Поэтому упомянутое защитное действие настолько ослабляется, что в дальнейшем сравниваются скорости образования пленки и ее растворения в кислоте. Упоминавшиеся во введении соображения некоторых авторов о непосредственном образовании при анодировании Al_2O_3 и о наличии слоя Al_2O_3 заметной толщины, по крайней мере непосредственно на алюминиевом аноде, не подтверждаются нашими данными. Основные компоненты пленки AlOOH и $Al(OH)_3$, по всей вероятности, могут получаться и в коллоидном состоянии. Коллоидные частички AlOOH и $Al(OH)_3$, повидимому, принимают участие в анодном процессе при образовании пленки на алюминии.

Надо полагать, что процесс образования анодной пленки на алюминии в растворах серной кислоты является не только электрохимическим, но и коллоидоэлектрохимическим.

ВЫВОДЫ

Химико-аналитическим и термографическим методами показано, что, анодная пленка на алюминии, полученная в растворах серной кислоты, содержит в своем составе $Al(OH)_3$ и AlOOH.

Имеется большая вероятность того, что указанные компоненты анодной пленки на алюминии получаются непосредственно во время протекания анодного процесса, причем анодное растворение алюминия в порах пленки должно оказывать защитное действие против растворения пленки в кислоте. Высказано соображение о том, что процесс образования анодной пленки на алюминии в растворах серной кислоты является процессом не только электрохимическим, но и коллоидоэлектрохимическим.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
8.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Shoji Setoh and Akira Miyata. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, 19, 1932, 237.

2. Theodor Rummel, Zeitschrift für Physik, 99, 544, 1936.
3. Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Журнал общей химии, 12, 433, 1942.
4. Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Труды инст. физич. химии. Вып. II. Исследования по коррозии металлов. I. Изд. АН СССР, 1951, стр. 110.
5. Scott Anderson, Journ. Appl. Physics, 15, 477, 1944.
6. А. Г. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах. Изд. АН СССР, 1944, стр. 92.
7. I. D. Edwards and F. Keller, Trans. Electrochem. Soc., 79, 135, 1941.
8. A. I. Dekker and W. Ch. Van Geel, Philips Res. Rep. 2, 313, 1947.
9. J. J. Trillat et R. Tertian, Revue de l'aluminium, 159, 315, 1949.
10. Cyril S. Taylor, C. M. Tucker and J. D. Edwards, Trans. Electrochem. Soc., 88, 325, 1945.
11. Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде. Термография. Изд. АН СССР, 1944.

О МЕХАНИЗМЕ НЕПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

И. И. Иоффе

Результаты исследований, изложенных нами в предыдущих сообщениях [1], дают определенные основания для освещения вопроса о механизме реакции гомогенного парофазного термического окисления бензола в условиях, способствующих накоплению значительного количества продуктов неполного окисления, в первую очередь фенола. Проблема механизма окисления такой сложной молекулы, как бензол, имеет много сторон и является столь трудоемкой, что мы, естественно, не можем претендовать на полное и детальное ее разрешение. Все же мы считаем, что полученными нами данными можно обосновать узловые моменты механизма реакции.

Несмотря на наличие ряда работ по окислению бензола, вопрос о механизме этой реакции вообще и образования фенола, в частности, обсуждался только в статьях Ньюитта и Барджоина [2] и Барджоина [3]. В первой статье вопрос трактуется с точки зрения гидроксиляционной теории. Так как ее постулаты находятся в полном несоответствии с энергетической стороной элементарных реакций, естественно, что и гидроксиляционный механизм окисления бензола, трактующий образование фенола, как первую стадию взаимодействия молекул бензола и кислорода, не может серьезно приниматься в расчет. Предлагаемый во второй статье Барджоина механизм окисления является просто формально расчлененным написанием суммарного уравнения реакции и совершенно не отражает сущности протекающих процессов. Механизм окисления бензола в газовой фазе может быть в значительной степени разъяснен, если к этому вопросу подойти, учитывая роль в процессе тех радикалов и метастабильных соединений, образование которых в рассматриваемом случае достаточно обосновано. Работы химиков кинетической школы Н. Н. Семенова по окислению водорода, предельных и непредельных углеводородов и альдегидов показывают, что при применении указанного метода можно достигнуть ценных результатов в отношении объяснения механизма реакций.

Поскольку кинетика реакции окисления бензола в исследованных нами условиях свидетельствует о цепном характере процесса, проблема механизма окисления бензола в первую очередь сводится к выяснению следующих вопросов:

1) Как зарождаются реакционные цепи при термическом окислении бензола?

2) Через какие элементарные процессы протекает образование фенола и других начальных стабильных продуктов окисления?

3) Каковы элементарные процессы, связанные с дальнейшими превращениями фенола и других первоначальных продуктов окисления?

4) За счет каких элементарных процессов происходит продолжение и гибель реакционных цепей?

Известно, что бензол является наиболее устойчивым в отношении окисления низкомолекулярных углеводородов. Наши опыты показали, что температура окисления чистого бензола лежит еще выше, чем указывалось в литературе, в области, когда пиролиз бензола протекает с заметной скоростью [4]. Это дает основание считать, что зарождение реакционных цепей происходит не от взаимодействия молекул бензола с кислородом, а является следствием первоначального термического разложения бензола с образованием фенильного радикала и водорода по уравнению (1):

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H. \qquad (1)$$

Наряду с фенильными радикалами в зарождении реакционных цепей принимают участие и продукты более глубокого пиролиза бензола. Это подтверждается тем, что во всех проведенных нами опытах в реакционных газах содержались заметные количества ацетилена, этилена и метана.

В предыдущих сообщениях мы показали, что 1) органические соединения, образующиеся при неполном окислении бензола, в большей своей части представляют или фенол, или кислородсодержащие продукты, получающиеся в результате процессов конденсации с участием фенола; 2) составы продуктов окисления фенола и бензола аналогичны и 3) скорость окисления фенола примерно соответствует скоростям образования газообразных и конденсированных продуктов окисления бензола. Это является достаточным основанием, чтобы считать фенол первым стабильным продуктом реакции окислении бензола.

Взаимодействие фенильного радикала с образованием фенола гипотетически может протекать двумя путями:

а) с гидроксильным радикалом при тройном соударении по уравнению

$$C_6H_5 + OH + (M) \rightarrow C_6H_5OH + (M) \qquad (2)$$

или путем прямого присоединения, учитывая возможность в сложной молекуле фенола распределения выделившейся энергии по ряду степеней свободы;

б) с молекулярным кислородом с дальнейшим превращением образовавшегося перекисного радикала по следующей схеме

$$\begin{gathered} C_6H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5 - O - O -, \\ C_6H_5O_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + C_6H_5O, \\ C_6H_5O + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + C_6H_5. \end{gathered} \qquad (3)$$

Вторая реакция системы уравнений (3), связанная с перераспределением кислородных связей за один элементарный акт, вполне возможна для сложных ароматических молекул, хотя аналогичные превращения для простых молекул рассматриваются как маловероятные.

В нашей работе с Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо [5] мы показали, что создание в реакционной зоне окисления бензола больших концентраций гидроксильного радикала не оказывает специфического положительного действия ни на суммарную скорость процесса, ни на количество образовавшегося фенола. Этот факт дает основания отбросить уравнение (2) и остановиться на уравнениях (3), как наиболее вероятной схеме развития цепей в процессе окисления бензола и образования фенола из фенильного радикала.

Образование дифенила, всегда присутствующего в значительных количествах в продуктах реакции, и обрыв реакционных цепей в объеме наиболее вероятно протекают по уравнению (4), возможно, по механизму тройного соударения:

$$2C_6H_5 \rightarrow C_{12}H_{10}. \qquad (4)$$

Для проверки справедливости предлагаемого механизма реакции, описываемого уравнениями (1), (3), (4), составим в соответствии с принципом стационарности концентраций промежуточных радикалов систему дифференциальных уравнений (5)—(9):

$$\frac{d(C_6H_5)}{d\tau} = k_0 C_6H_6 + k_3 (C_6H_5O)(C_6H_6) - k_1 (C_6H_5)(O_2) - k_4 (C_6H_5)^2 = 0, \qquad (5)$$

$$\frac{d(C_6H_5O_2)}{d\tau} = k_1 (C_6H_5)(O_2) - k_2 (C_6H_5O_2)(C_6H_6) = 0, \qquad (6)$$

$$\frac{d(C_6H_5O)}{d\tau} = k_2 (C_6H_5O_2)(C_6H_6) - k_3 (C_6H_5O)(C_6H_6) = 0, \qquad (7)$$

$$W_{\text{фен}} = \frac{d\,(C_6H_5OH)}{d\tau} = k_2\,(C_6H_5O_2)\,(C_6H_6) + k_3\,(C_6H_5O)\,(C_6H_6), \tag{8}$$

$$W_{\text{диф}} = \frac{d\,(C_{12}H_{10})}{d\tau} = k_4\,(C_6H_5)^2. \tag{9}$$

Преобразование этой системы уравнений приводит к следующим выражениям для скоростей образования фенола и дифенила:

$$W_{\text{фен}} = 2k_1\sqrt{\frac{k_0}{k_4}}\,(O_2)\sqrt{(C_6H_6)}; \tag{10}$$

$$W_{\text{диф}} = k_0\,(C_6H_6). \tag{11}$$

Уравнения (10) и (11) находятся в согласии с экспериментальными данными, изложенными в нашем втором сообщении [1], по которым с повышением парциального давления бензола в реакционной смеси количество образующегося дифенила растет в ущерб фенолу.

Из уравнения (10) величина энергии активации реакции окисления бензола в фенол определяется выражением:

$$E = E_1 + \frac{E_0}{2} - E_4, \tag{12}$$

где E_0 — энергия активации диссоциации бензола на фенил и водород; E_1 — энергия активации образования радикала перекиси фенила; E_4 — энергия активации взаимодействия фенильных радикалов.

Для расчета величины E_1 можно принять без большой погрешности величину E равной энергии активации окисления бензола, рассчитанной по суммарному превращению последнего. По нашим измерениям она равна 64 000 кал/моль. E_0 примерно равна энергии связи C — H в ароматических углеводородах, т. е. округленно 102 000 кал/моль. Значением величины E_4 можно пренебречь. Отсюда

$$E_1 = 64\,000 - 51\,000 = 13\,000 \text{ кал/моль}. \tag{13}$$

Полученное значение E_1 — энергии активации взаимодействия фенильного радикала с кислородом — по порядку величин в общем соответствует тем весьма скудным данным об энергии активации взаимодействия углеводородных радикалов с кислородом, которые имеются в литературе. Действительно, по весьма приблизительным подсчетам энергия активации реакции метильного радикала с кислородом составляет около 3000 кал/моль, однако при переходе к более сложным радикалам, как пропенильный и бутенильный, энергия активации значительно возрастает [6].

Величину отношения предэкспоненциальных членов отдельных элементарных реакций процесса неполного окисления бензола можно рассчитать по отношению скоростей образования фенола и дифенила, исходя из уравнений (5)—(11). В этом случае, ввиду изменения величины отношения $(O_2)/\sqrt{(C_6H_6)}$ по ходу реакции, требуется решить дифференциальное уравнение

$$\frac{d\,(C_6H_5OH)}{d\,(C_{12}H_{10})} = \frac{2k_1}{\sqrt{k_0k_4}}\,\frac{(O_2)}{\sqrt{C_6H_6}}. \tag{14}$$

Следует иметь в виду, что в уравнении (14) в значение концентрации фенола нужно подставлять не только количество собственно фенола, но сумму количеств фенола и всех соединений, из него образующихся. Исходя из изложенных выше соображений о первоначальном образовании фенола в процессе окисления, а также учитывая состав образующихся конденсированных продуктов («смол»), мы приняли в уравнении (14) ве-

личину концентрации фенола, равную сумме концентраций собственно фенола, продуктов окисления и половины концентрации смол, все в пересчете на эквимолекулярные количества фенола.

Интегрирование уравнения (14) затруднительно, так как из-за значительного количества совместно протекающих реакций не удается вывести функциональную зависимость концентрации кислорода от концентрации фенола. Однако, исходя из результатов проведенных опытов в отношении количества фенола, смол и продуктов окисления, можно с достаточной точностью принять, что средний стехиометрический коэффициент кислорода по отношению к бензолу равен трем. Далее, для изучавшихся нами условий можно пренебречь незначительным изменением величины концентрации бензола в уравнении под корнем. В результате уравнение (14) преобразуется в выражение

$$\frac{d\,(C_6H_5OH)}{d\,(C_{12}H_{10})} = \frac{2k_1}{\sqrt{k_0k_4}}\,\frac{(O_2)_{исход} - 3\,(C_6H_5OH)}{\sqrt{(C_6H_6)_{исход}}}, \qquad (15)$$

которое после интегрирования (граничные условия: при $(C_6H_5OH) = 0$, $(C_{12}H_{10})=0$) имеет вид:

$$\frac{A_1}{\sqrt{A_0A_4}} = e^{\left(\frac{E_0}{2}+\frac{E_4}{2}-E_1\right)/RT}\,0{,}0725\,\sqrt{(C_6H_6)_{исход}}\,\frac{\lg\dfrac{(O_2)_{исход}}{(O_2)_{исход}-3(C_6H_5OH)}}{(C_{12}H_{10})}, \qquad (16)$$

где A_0, A_1, A_4 — предэкспоненциальные множители констант скоростей элементарных реакций диссоциации бензола, образования радикала перекиси фенила и взаимодействия фенильных радикалов с образованием дифенила.

Величины отношения $A_1/\sqrt{A_0A_4}$, рассчитанные для усредненных значений опытов, представленных во втором сообщении, даны в табл. 1. Принятые значения E_0, E_1 и E_4 даны выше.

Таблица 1

Время реакции (контакта) в сек.	Соотношение бензол: кислород	Температура реакции, °C	Конечная расчетная концентрация фенола, моль/л	Конечная концентрация дифенила, моль/л	$\frac{A_1}{\sqrt{A_0A_4}}$
1,7	2 : 1	605	$27\cdot10^{-5}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$3{,}1\cdot10^{-7}$
2,47	2 : 1	665	$13\cdot10^{-4}$	$2{,}05\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-7}$
1,00	2 : 1	685	$10{,}3\cdot10^{-4}$	$3{,}45\cdot10^{-5}$	$11{,}0\cdot10^{-7}$
1,6	4 : 1	675	$5{,}75\cdot10^{-4}$	$1{,}79\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-7}$
				Среднее	$4{,}6\cdot10^{-7}$

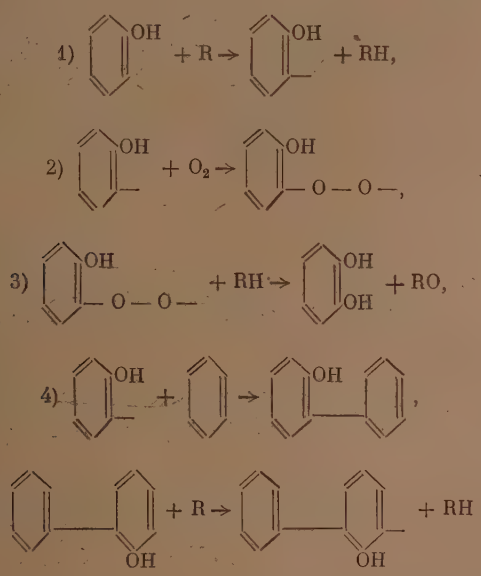
Удовлетворительное постоянство представленных в табл. 1 экспериментальных значений для отношения предэкспоненциальных множителей подтверждает правильность выведенных уравнений скорости реакций образования фенола и дифенила [уравнения (10) и (11)].

Малая величина отношения $A_1/\sqrt{A_0A_4}$ может быть объяснена, во-первых, тем, что при высоких температурах реакция диссоциации бензола на фенильный радикал и водород протекает, как мономолекулярная, вследствие чего соответствующий множитель A_0 нормально превышает множитель A_1 бимолекулярной реакции образования перекисного радикала в 10^4—10^5 раз. Вторая причина малой величины рассматриваемого отношения заключается в сложности строения реагирующих и образующихся радикалов и молекул. В этом случае, как известно, имеют место случаи значительного уменьшения предэкспоненциального множителя в связи

с соответствующим уменьшением фактора вероятности. Кроме того, при реакциях со сложными многоатомными молекулами величины факторов вероятности и, следовательно, предэкспоненциальных множителей варьируют в значительно больших интервалах, чем для более просто построенных молекул.

Изложенный механизм образования фенола не содержит в себе стадии разветвления цепей, которые необходимо должны участвовать в процессе окисления бензола, поскольку он описывается кинетикой вырожденного взрыва. Однако разветвление реакционных цепей отнюдь не обязательно должно иметь место в стадии образования фенола, а может протекать за счет сжигания различных побочных продуктов реакции, как то: водород, метан, этилен или другие соединения, получающиеся в результате разрушения ароматического ядра.

Ряд реакций, приводящих первоначально образующуюся молекулу фенола к разрушению, должен быть достаточно длинен, и у нас нет необходимого экспериментального материала, чтобы проследить этот ряд на всем его протяжении. Результаты опытов по окислению фенола и бензола, изложенные ранее, дают основания только для суждения о первых стадиях дальнейшего превращения фенола и о принципиальном пути распада ароматического ядра. Механизм дальнейшего превращения фенола, образующегося в реакции окисления бензола, в основном не должен отличаться от механизма окисления одного фенола, изложенного в первом сообщении. Разница заключается в том, что вследствие больших концентраций в реакционной зоне бензола и фенильных радикалов и малых концентраций фенола и о-оксифенильных радикалов образование дифениленоксида маловероятно. В этом случае наиболее правдоподобной представляется следующая схема превращений фенола:



(17)

и т. д. вплоть до образования либо одно- и многоядерных полиоксисоединений, легко перетерпевающих полный распад ядра с выделением окислов углерода и полным окислением образовавшихся осколков, либо относительно устойчивых многоядерных соединений.

Система дифференциальных уравнений скорости образования радикалов в стационарном процессе для первых четырех реакций схемы (17) имеет

вид:

$$\frac{d\,R_1}{d\tau} = k_1\,(C_6H_5OH)R - k_2 R_1(O_2) - k_4\,R_1R = 0, \tag{18}$$

$$\frac{d\,R_2}{d\tau} = k_2\,R_1(O_2) - k_3\,R_2R = 0, \tag{19}$$

где R_1 — радикал HOC_6H_4, а R_2 — радикал $HOC_6H_4O_2$.

Скорость превращения фенола (W_s), равная сумме скоростей образования многоатомных фенолов (W_p) по реакции (3) и оксидифенилов (W_0), по реакции (4), исходя из решения системы уравнений (18), (19), выражается уравнением

$$W_s = W_p + W_0 = \frac{k_1k_2R}{k_4R + k_2\,(O_2)}\,(C_6H_5OH)\,(O_2) + \frac{k_1k_4R^2}{k_4R + k_2\,(O_2)}\,(C_6H_5OH) = \\ = k_1R\,(C_6H_5OH). \tag{20}$$

Из уравнения (20) вытекает, что при окислении бензола скорость превращения фенола не зависит непосредственно от концентрации кислорода в системе, а связана с ней только косвенно через общую стационарную концентрацию радикалов, определяющую суммарную скорость процесса. Вследствие этого выходы фенола (без учета образования дифенила) не должны сильно меняться при изменении парциального давления кислорода в системе, что действительно имело место в опытах с разбавлением кислорода азотом. Уравнение (20) объясняет также причину неизменности выхода фенола при добавке к реагентам индукторов или озона. В этих случаях скорость всего процесса повышается за счет дополнительного введения в систему радикалов, но одновременно пропорционально увеличивается скорость превращения фенола и, как следствие этого, выход остается неизменным.

Совпадение выводов из уравнения (20) с экспериментальными данными подтверждает, таким образом, предложенный механизм дальнейшего превращения фенола в процессе окисления бензола.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. Н. Н. Семенову за интерес к работе и ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. На основе экспериментальных данных, изложенных в предыдущих сообщениях, выведен механизм парофазного окисления бензола с образованием фенола, основанный на цепном характере процесса с участием фенильного и перекисного радикалов.

2. Рассчитана величина энергии активации образования радикала перекиси фенила, равная $\sim$ 13 000 кал/моль.

3. На основе предложенного механизма реакции выведено уравнение соотношения скоростей образования фенола и дифенила:

$$\frac{d\,(C_6H_5OH)}{d\,(C_{12}H_{10})} = \frac{2k_1}{\sqrt{k_0k_4}}\,\frac{(O_2)}{\sqrt{(C_6H_6)}},$$

оправдывающееся на опыте.

4. Выведен механизм дальнейшего превращения фенола в процессе парофазного окисления бензола.

5. На основе предложенного механизма выведено уравнение скорости превращения фенола в процессе, оправдывающееся на практике.

Институт органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова
Москва

Поступила
25.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Иоффе, Журн. физ.химии, 28, 772,1954; И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, Журн. физ. химии, 28, 1386, 1954; И. И. Иоффе, Я. С. Левин, И. Г. Кронич, Журн. физ. химии, 28, 1395, 1954.
2. D. M. Newitt, J. H. Burgoine, Proc. Roy. Soc. Lnd, A153, 448, 1936.
3. J. H. Burgoine, Proc. Roy. Soc. A179, 539, 1940.
4. Херд, Пиролиз соединений углерода, М.—Л., 1935, стр. 33.
5. Л. И. Авраменко, И. И. Иоффе, Р. В. Лоренцо, ДАН, 56, 1111, 1949.
6. E. W. R. Steacy, Atomic and free radical reactions, N. Y., 1946, 368, 388.

НЕОБРАТИМЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАРГАНЦА

А. Я. Шаталов и Н. И. Исаев

До настоящего времени электрохимическое и коррозионное поведение марганца очень мало изучено, несмотря на то, что этот металл во многих отношениях представляет большой интерес. В ряде напряжений марганец занимает высокое место и принадлежит к числу весьма активных металлов. Тем не менее он может обладать устойчивостью, благодаря пассивирующему действию защитной окисной пленки. Это сближает марганец с таким практически очень важным металлом, как магний или (в меньшей степени) алюминий.

В литературе описаны попытки определения электродного потенциала марганца в растворе собственных солей. По всей вероятности, в этих случаях истинное равновесие не могло иметь места.

Равновесный потенциал марганцового электрода был рассчитан поэтому по термодинамическим данным. Согласно Латимеру, $E_{Mn/Mn^{++}} = -1{,}05$ V [1]. Последующие определения Р. И. Агладзе [2] и Балклея [3] приводят к более отрицательным значениям: —1,147 V по Агладзе, и —1,182 ± 0,012 V, согласно [3]. Причина нарушения равновесия по отношению к своим одноименным ионам в случае Mn-электрода состоит в частичном окислении его поверхности. Г. В. Акимов полагает, что марганец ведет себя подобно сложному электроду типа пленка — пора. Обновление поверхности путем механической ее зачистки под слоем раствора сопровождалось, как показали, Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк [4], заметным смещением в отрицательном направлении потенциала марганца. В противоположность этому электродный потенциал марганца изменялся в положительную сторону при выдержке электрода в растворе, если доступ воздуха не был полностью устранен [5].

По наблюдениям Р. И. Агладзе и А. Э. Легран [6] Mn-электрод ведет себя различным образом в подкисленных растворах $MnSO_4$.

При относительно высокой кислотности потенциалы марганца зависят только от концентрации ионов водорода. В менее кислых растворах потенциалопределяющей способностью, наряду с ионами водорода, обладают также и собственные ионы марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы установить, какое влияние на электродный потенциал марганца может оказать природа и концентрация электролитов. Кроме того, представляло интерес получить данные о коррозионной стойкости марганца в широкой области pH и сравнить коррозионное и электрохимическое поведение этого металла.

Нами применялись два типа марганцовых электродов из технического и чистого электролитического марганца.

Электроосаждение марганца из ванны состава до 100 г/л сульфата марганца и 50 г/л сернокислого аммония давало возможность получить блестящие серебристые осадки. Непременное условие для этого состоит в разделении катодного и анодного пространства [7]. В наших опытах катод находился в пористом керамическом сосуде, который помещался в центре стеклянной ванны. В ходе электролиза католит постепенно защелачивается и потому периодически необходимо добавлять серную кислоту. Одновременно с нею для поддержания восстановительной среды вводились небольшие порции сульфита натрия.

Обычная причина неудовлетворительного качества осадков марганца состоит в образовании окисленной черной поверхности,— признак недостатка восстановителя

в католите. Резкое ухудшение внешнего вида осадков наступало также, когда электролит был загрязнен железом. При относительно высокой плотности тока, с которой велся электролиз — до 10—15 А /дм², слой жидкости, примыкающий к катоду, интенсивно размешивается пузырьками водорода. Благодаря этому можно было получить хорошие осадки с зеркальным блеском, не прибегая к механическому перемешиванию раствора.

Само электроосаждение производилось на медной проволоке 3 мм в диаметре. Предварительно проволока зачищалась наждачной бумагой и подвергалась электрополировке в фосфорнокислой ванне. Полученные на ней осадки марганца обладали зеркальным блеском. После электроосаждения образцы промывались водой и спиртом и некоторое время находились в эксикаторе. Опыт показал, что увеличение продолжительности электролиза, начиная с 5 мин., не влияет на потенциалы марганцовых электродов.

Учитывая это, мы остановились на 10-минутной продолжительности электролиза.

Технический марганец, имевшийся в нашем распоряжении, содержал до 10% кремния. Он обладал большой хрупкостью и лишь с трудом поддавался механической обработке, тем более что он был в виде небольших кусочков неправильной формы. Часть из них удалось обточить на камне в форме цилиндриков и укрепить в обойме из плексигласа при помощи клея — раствора плексигласа в дихлорэтане. Работающей была торцевая поверхность электрода. Обработка электродов состояла в зачистке на нулевой корундовой бумаге и обезжиривании спиртом. Перед опытом в течение суток электроды находились в эксикаторе.

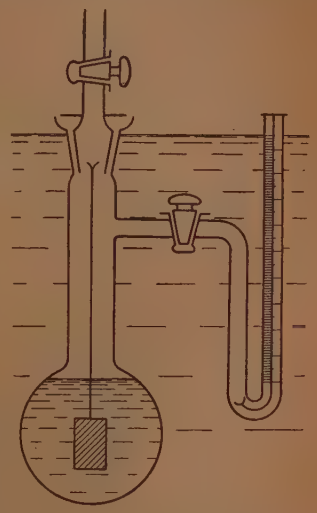


Рис. 1. Прибор для объемного определения скорости медленно идущих коррозионных процессов с водородной деполяризацией

В опытах по определению скорости коррозии применялся электроосажденный марганец, однако продолжительность осаждения была доведена до 30—50 мин., чтобы осадок получился более толстым. Если осадок пористый, скорость коррозии может зависеть от природы того металла, на каком получен осадок марганца. Проверка показала, что результаты, совпадающие в пределах погрешности опыта, были получены при испытании в кислых растворах образцов, осажденных на меди, алюминии и железе. Мерой скорости коррозии был взят объем выделенного водорода, ибо коррозия марганца должна идти в основном с водородной деполяризацией. Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд описали устройство прибора, предназначенного для измерений очень медленно идущей коррозии с выделением водорода (например, магния в нейтральной среде) [8].

Подобного рода прибор, изображенный на рис. 1, был использован нами для опытов по коррозии в слабокислых растворах. Такой коррозиометр имел для отсчетов микробюретку, по которой можно было определить объем с точностью до 0,002 мл. Прибор целиком помещался в водяном термостате. Пользуясь им, можно было распространить область измерений скорости коррозии до pH = 10—10,5. Методика измерений электродных потенциалов описана ранее [9].

Концентрация ионов водорода в известном интервале pH оказывает существенное влияние на электродный потенциал марганца. В сравнительно широкой области нейтральных растворов потенциалы марганца почти постоянны, независимо от pH.

В этой области потенциалы контролируются природой и концентрацией электролита. Сводные результаты измерений потенциалов электроосажденного и технического марганца для растворов универсальной буферной смеси Бриттона с различными добавками хлор-ионов приведены в табл. 1 и 2.

Растворы универсальной буферной смеси охватывают диапазон pH от 2 до 12. В этих границах pH как электроосажденный, так и технический марганец обладали потенциалами, лишь в незначительной степени зависящими от pH. Стационарные потенциалы электроосажденного марганца заключены в пределах —1,00 до —0,85 V. Технический марганец имел менее отрицательные потенциалы, расположенные между —0,78 и —0,65 V.

Изменение потенциалов во времени в обоих случаях было направлено

Таблица 1

Электродные потенциалы электроосажденного марганца в растворах универсальной буферной смеси [0,04*M*(H_3BO_3 + CH_3COOH + H_3PO_4) + + NaOH] с различными добавками хлор-ионов

pH	Концентрация Cl-ионов (г-экв/л)		
	1,0	0,1	0,000
2	—1,10 —1,02	—0,99 —0,85	—0,97 —0,85
3	—1,11 —1,00	—1,12 —0,86	—1,03 —0,84
4	—1,13 —0,99	—1,14 —0,85	—1,12 —0,82
5	—1,14 —0,99	—1,14 —0,87	—1,15 —0,82
6	—1,14 —0,99	—1,14 —0,88	—1,14 —0,87
7	—1,13 —1,00	—1,13 —0,97	—1,14 —0,91
8	—1,13 —1,00	—0,08 —0,96	—1,12 —0,94
9	—1,11 —1,00	—1,08 —0,88	—1,11 —0,87
10	—1,10 —0,96	—1,08 —0,85	—1,09 —0,78
11	—1,13 —0,93	—1,08 —0,85	—1,11 —6,78
12	—1,13 —0,86	—1,08 —0,88	—1,14 —0,80

Примечание. Первая цифра дает значение начального потенциала, вторая — стационарного.

в сторону менее отрицательных значений, поэтому начальные потенциалы, измеренные через 5—10 сек. после погружения, были более отрицательные. Заметное действие на потенциалы марганца оказывают ионы хлора.

Иная картина обнаруживается, если мы обратимся к поведению марганцового электрода в той более широкой области pH, какая может быть получена при употреблении простых небуферированных растворов типа HX + NaX или NaOH + NaX (X — анионон $Cl_1'NO_3'$ или SO_4''; суммарная концентрация анионов в таких смесях поддерживалась равной 0,1 *N*). На рис. 2 и 3 представлены соответственно для электроосажденного и технического марганца потенциалы в растворах хлоридной, сульфатной и нитратной смеси.

Кривые потенциал ~ pH обнаруживают два отчетливых излома и распадаются поэтому на отдельные ветви. Первая ветвь, расположенная в кислой области, отличается тем, что вдоль нее повышение pH сопровождается сдвигом потенциалов в отрицательную сторону. Далее следует наиболее протяженный участок кривой *E* — pH; он охватывает область pH между *2* и *12*. Вдоль этой ветви потенциалы марганца в самом ее начале изменяются в сторону более положительных значений, но далее они остаются постоянными. Наконец, с переходом к наиболее крепким щелочным растворам можно обнаружить третью ветвь. На короткое время марганцовый электрод приобретает, видимо, свойства металлоокисного электрода. Его потенциалы отличаются здесь наиболее отрицательными значениями. Однако уже в первые минуты после погружения быстрая пассивация смещает потенциалы марганца в положительном направлении и этот излом кривой сглаживается.

То различие между чистым и техническим марганцем, какое было отмечено выше, сохраняется и для случаев простых небуферированных

Таблица 2

Электродные потенциалы технического марганца в растворах универсальной буферной смеси с различными добавками хлор-ионов

pH	Концентрация добавленных Cl-ионов (г-экв/л)			
	1,0	0,1	0,001	0,000
2	—0,83	—0,75	—0,80	—0,73
	—0,77	—0,69	—0,68	—0,67
3	—0,82	—0,77	—0,86	—0,74
	—0,79	—0,66	—0,67	—0,64
4	—0,83	—0,78	—0,87	—0,76
	—0,79	—0,64	—0,64	—0,61
5	—0,82	—0,81	—0,83	—0,79
	—0,78	—0,62	—0,62	—0,60
6	—0,83	—0,80	—0,83	—0,79
	—0,78	—0,61	—0,61	—0,58
7	—0,83	—0,84	—0,85	—0,80
	—0,78	—0,64	—0,65	—0,62
8	—0,84	—0,84	—0,85	—0,80
	—0,78	—0,69	—0,68	—0,65
9	—0,83	—0,81	—0,85	—0,82
	—0,78	—0,71	—0,69	—0,68
10	—0,83	—0,79	—0,84	—0,82
	—0,77	—0,72	—0,70	—0,69
11	—0,83	—0,77	—0,81	—0,80
	—0,77	—0,71	—0,70	—0,69
12	—0,83	—0,77	—0,81	—0,76
	—0,78	—0,70	—0,70	—0,69

Примечание. Первая цифра дает значение начального потенциала, вторая — стационарного.

Таблица 3

Электродные потенциалы технического марганца в растворах некоторых электролитов

Электролит	Концентрация (г-экв/л)				
	1,0	0,1	0,01	0,001	0,0001
NaCl	—0,90	—0,83	—0,79	—0,74	—
	—0,83	—0,76	—0,71	—0,68	—
Na_2SO_4	—0,93	—0,87	—0,83	—0,77	—0,71
	—0,29	—0,77	—0,74	—0,69	—0,62
$NaNO_3$	—0,80	—0,78	—0,78	—0,75	—0,71
	—0,65	—0,63	—0,62	—0,62	—0,61
KJ	—	—0,88	—0,77	—0,75	—0,74
	—	—0,73	—0,68	—0,65	—0,62
$K_2Cr_2O_7$	—0,41	—0,55	—0,68	—0,70	—0,70
	—0,42	—0,45	—0,52	—0,53	—0,62
$KMnO_4$	—	+0,50	—0,23	—0,89	—0,78
	—	+0,80	+0,64	—0,67	—0,67

Примечание. Первая цифра дает значение начального потенциала вторая — стационарного потенциала.

растворов. Технический марганец обнаруживал в них также более положительные потенциалы, чем чистый электролитический.

Нами были проделаны измерения потенциалов чистого и технического марганца в растворах некоторых нейтральных солей различной концен-

трации в связи с полным отсутствием работ, в которых этот вопрос специально рассматривался. В табл. 3 и 4 приводятся средние результаты нескольких параллельных опытов. Потенциалы отнесены к водородной шкале.

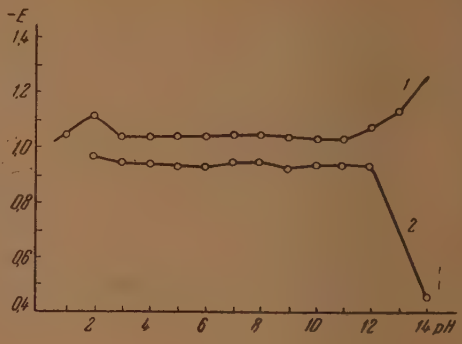


Рис. 2. Потенциалы чистого электролитического марганца — хлоридная смесь с 0,1*N* Cl′. Кривая *1* — потенциалы через 5 сек. после погружения; кривая *2* — потенциалы через 1 час после погружения

Природа и концентрация ионов, находящихся в растворе, оказывают существенное влияние на электродные потенциалы марганца. Установившиеся потенциалы марганца охватывают область, превышающую полтора вольта, если сравнить потенциалы в таких электролитах, как растворы KCl и $KMnO_4$. Из табл. 4 видно, что одноименные Mn-ионы не влияют заметным образом на потенциалы марганца. Так, например, в растворах KCl и $MnCl_2$ при увеличении концентрации изменение потенциалов марганца происходило в отрицательном направлении. Очевидно, что в обоих этих случаях электродные потенциалы обусловлены влиянием анионов хлора. В растворах нитрата марганца происходит увеличение потенциала вместе с концентрацией. Поведение марганца в сульфатных растворах было таким же, как и в растворах хлор-ионов.

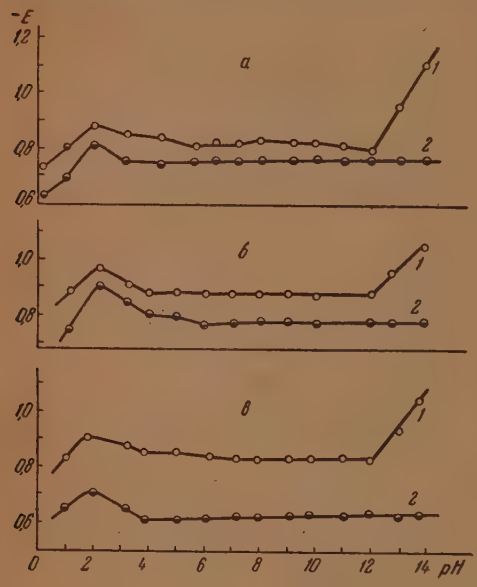


Рис. 3. Потенциалы технического марганца: *а* — хлоридная смесь с 0,1*N* Cl′; *б* — сульфатная смесь с 0,1*N* SO_4''; *в* — нитратная смесь с 0,1*N* NO_3'. Кривая *1* — потенциалы через 5 сек. после погружения; кривая *3* — потенциалы через 24 часа после погружения

Если взять более широкий круг электролитов, то кривые концентрационной зависимости потенциалов марганца можно привести к трем типическим формам. Схематически эти кривые показаны на рис. 4 в обычных полулогарифмических координатах.

В присутствии анионов Cl′ и SO_4'' повышение концентрации, как уже отмечалось, сопровождается сдвигом потенциалов в отрицательную сторону (кривая *1*). Наиболее отчетливо такой сдвиг был выражен в случае растворов $(NH_4)_2SO_4$ при одновременной усиленной коррозии марганца. Причина этих явлений состоит, повидимому, в комплексообразовании. Второй тип кривой характеризуется изменением потенциалов в положи-

Таблица 4

Электродные потенциалы электролитического марганца в растворах некоторых электролитов

Электролит	Концентрация (моль/л)				
	1,0	0,1	0,01	0,001	0,0001
KNO_3	—0,77	—0,77	—0,77	—0,81	—0,77
	—0,73	—0,70	—0,68	—0,66	—0,69
Na_2SO_4	—0,96	—0,90	—0,90	—0,84	—0,79
	—0,91	—0,88	—0,87	—0,78	—0,76
$(NH_4)_2SO_4$	—1,18	—1,17	—1,14	—1,08	—0,98
	—	—1,03	—1,51	—0,99	—0,95
KBr	—1,04	—1,00	—0,98	—0,92	—0,96
	—1,00	—0,97	—0,92	—0,79	—0,74
KCl	—1,04	—0,97	—0,85	—0,82	—0,81
	—1,00	—0,94	—0,82	—0,79	—0,80
Na_2CO_3	—0,60	—0,72	—0,80	—0,96	—0,95
	—0,10	—0,51	—0,60	—0,85	—0,80
$K_2Cr_2O_7$	—	—0,50	—0,57	—0,57	—0,85
	—	—0,10	—0,25	—0,56	—0,84
$KMnO_4$	—	+0,39	—0,04	—0,25	—0,81
	—	+0,90	+0,74	—0,77	—0,88
$MnSO_4$	—1,12	—0,09	—1,02	—0,97	—0,93
	—1,02	—1,00	—0,94	—0,88	—0,84
$MnCl_2$	—1,07	—0,06	—0,99	—0,87	—0,83
	—1,02	—0,98	—0,90	—0,88	—0,82
$Mn(NO_3)_2$	—0,81	—0,86	—0,91	—0,89	—0,88
	—0,62	—0,70	—0,78	—0,77	—0,77

Примечание. Первая цифра дает значение начального потенциала, вторая — стационарного потенциала.

тельную сторону при увеличении концентрации — такая связь наблюдалась для потенциалов в растворе Na_2CO_3. В присутствии сильных окислителей $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$ концентрационная зависимость потенциалов марганца соответствует и третьему типу кривой рис. 4. Марганец приобретает в таких растворах наиболее положительные потенциалы, если концентрация достаточно велика. Одновременно с этим наступает резко выраженная пассивация. Интересно поведение марганца в растворах $KMnO_4$. Если концентрация раствора не превышает 0,001 *N*, блестящая поверхность электрода быстро чернеет от образования двуокиси марганца. При повышении концентрации раствора до 0,001 *N*, внешние признаки коррозии исчезают, поверхность Mn-электрода сохраняет металлический блеск, а его потенциал уходит далеко в положительную область. Такое же действие на марганец оказывали растворы $K_2Cr_2O_7$. Обработку электроосажденного марганца после извлечения из ванны раствором бихромата можно рекомендовать как способ предотвращения потемнения осадка марганца на воздухе.

Как уже отмечалось, марганец легко пассивируется в щелочных растворах или же в присутствии сильных окислителей в результате защитного действия окисной пленки.

В кислых растворах окисная пленка не сохраняется и марганец быстро корродирует в соответствии со своей высокой активностью. В опытах по коррозии были использованы растворы хлоридной смеси с постоянной концентрацией Cl-ионов, равной 0,1 *N*.

Зависимость скорости коррозии от pH показана на рис. 5. По оси ординат отложены логарифмы скорости коррозии.

Для первого линейного участка кривой $\lg K$ — pH должно соблюдаться соотношение

$$K = \text{const} \cdot [H^+]^a. \quad (1)$$

Показатель степени a, как показывает расчет по опытным данным, равен 1,5. Как известно, подобного вида зависимость была установлена и в некоторых других случаях саморастворения металлов в кислотах (при условии, что диффузионные факторы не отражаются на общей кинетике процесса).

В интервале pH = 4—10 на кривой коррозии обнаруживается более

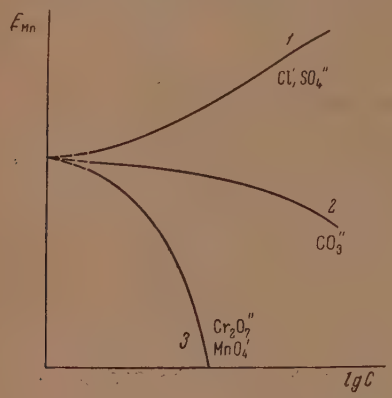


Рис. 4. Типические кривые концентрационной зависимости для потенциалов марганцового электрода в различных электролитах

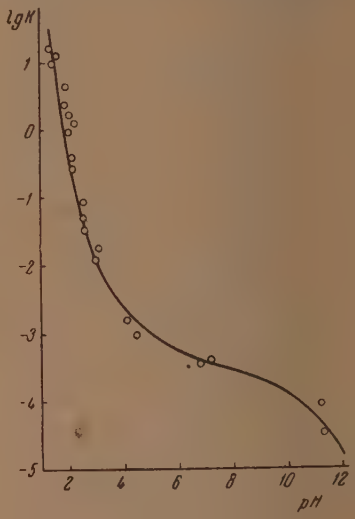


Рис. 5. Влияние концентрации водородных ионов на коррозию электролитического марганца в хлоридной смеси с 0,1N Cl'

пологий участок. Последующий переход к щелочным средам сопровождается новым крутым падением скорости коррозии. Из-за крайне медленного саморастворения марганца объемный метод становится уже непригодным. Марганец обладает здесь почти полной коррозионной стойкостью. В целом полученная нами кривая $\lg K$ — pH для марганца близко совпадает с аналогичной зависимостью для магния, исследованной в работе Г. В. Акимова и И. Л. Розенфельда [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим взаимную связь потенциалов коррозии марганца и скорости его коррозии в изученной области pH. В графическом виде такая связь изображается при посредстве поляризационных диаграмм. Нужно заметить, что влияние водородных ионов на скорость коррозии марганца и его потенциалы неодинаково по своему характеру. Было показано, что при увеличении pH раствора скорость коррозии марганца непрерывно понижалась. Зависимость его потенциалов от pH выражается более сложной кривой, которую образуют несколько самостоятельных ветвей. Ясно поэтому, что одной какой-либо формы поляризационной диаграммы было бы недостаточно, чтобы представить поведение марганца во всем интервале pH. Имеется несколько различных форм поляризационных диаграмм применительно к различным областям pH. В схематическом виде эти диаграммы показаны на рис. 6.

Особенность поведения электродных потенциалов марганца в кислых растворах состоит в том, что при pH~2 кривые потенциал — pH образуют острую вершину, разделявшую их на две отдельные ветви. Зависимость потенциалов марганца от pH, которую выражают две эти ветви, различная — вдоль одной из них (в более кислых растворах) при увеличении pH потенциалы приобретают более отрицательные значения. Для другой ветви наблюдается изменение потенциалов в противоположную сторону. Схематические поляризационные диаграммы для двух этих ветвей кривой потенциал — pH соответственно показаны на рис. 6 (схемы *а* и *б*).

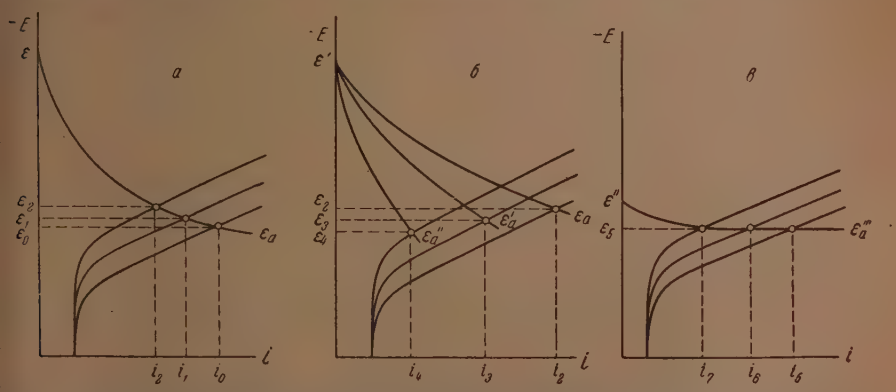


Рис. 6. Поляризационные диаграммы, объясняющие электрохимическое и коррозионное поведение марганца: *а* — сильно кислые растворы (pH от 0 до 2); *б* — слабо кислые растворы (pH от 2 до 4); *в* — область нейтральных растворов

На схеме *а* дана одна единственная кривая анодной поляризации, пересекающая несколько кривых катодной поляризации. Последние располагаются, как обычно, с последовательным смещением в сторону более отрицательных потенциалов при увеличении pH. В результате этого точки пересечения катодных кривых с кривой анодной поляризации также перемещаются в отрицательном направлении вместе с увеличением pH. Одновременно с этим мы будем иметь понижение плотности коррозионного тока, т. е. характерное для поведения марганца в области кислых растворов сочетание изменения потенциала и коррозии. Возникает вопрос, чем можно объяснить независимость анодной поляризуемости от pH, лежащую в основе такого соотношения между потенциалом и скоростью коррозии? В условиях кислых растворов поверхность марганца должна быть свободной от окисной пленки. Чистая металлическая поверхность марганца образует тогда анодную зону, а различные примеси, неизбежно присутствующие в особенности у технического марганца, будут играть роль катодных включений. Коррозионный элемент в данном случае будет иметь структуру: анодный фон с преобладающей долей поверхности и катодные включения. Анодная зона занимает значительно большую долю поверхности, и можно допустить, что изменение pH в каких-то определенных границах не скажется на наклоне кривой анодной поляризации, как это и показано на схеме *а*. Схема *б* на том же рисунке характеризует поведение марганца в области менее кислых растворов, когда становится возможным образование в какой-либо форме окисной пленки. С этим связано в первую очередь изменение самой структуры коррозионного элемента, в результате дифференциации поверхности, на участки, покрытые окисной пленкой (или слоем адсорбированного кислорода), и участки чистого, неокисленного металла. Мы будем иметь тогда коррозионный элемент типа пленка — пора. В данном случае анодная поляризуемость не может оставаться вне зависимости от pH. Понижение кислотности будет сопровож-

даться укреплением окисной пленки. Площадь анодной зоны сократится и в конечном счете произойдет рост анодной поляризации. Схематическая диаграмма *б* на рис. 6 отвечает как раз такому случаю, когда в результате повышения pH увеличение наклона кривых анодной поляризации приводит к смещению в положительном направлении стационарного потенциала и понижению скорости коррозии. Марганец обладает такими свойствами в области слабокислых растворов между pH = 2 и 4.

Схема *в* на рис. 6 показывает третью форму поляризационной диаграммы, которая соответствует поведению марганца в области нейтральных растворов. Как было отмечено, между pH = 4 и 12 потенциалы марганца остаются вне зависимости от pH. Согласно диаграмме *в* на рис. 6, этому условию можно удовлетворить, расположив анодную кривую ε_a''' параллельно оси абсцисс. Стационарный потенциал останется тогда постоянным, а коррозия, как обычно, убывает при увеличении pH. В щелочных растворах марганец пассивируется. Схема *в* показывает возможный ход поляризационных кривых, который соответствует резкому понижению коррозии и одновременному сдвигу потенциала в положительную сторону в результате существенного увеличения наклона кривой анодной поляризации.

В щелочных растворах коррозия марганца по типу водородной деполяризации практически полностью приостанавливается. Можно поэтому допустить, что пересечение анодной и катодной поляризационной кривой произойдет на участке разрядного кислородного перенапряжения катодной кривой.

Соотношение (1) показывает, что коррозия марганца в кислом растворе протекает по такому же кинетическому закону, которым определяется саморастворение в кислотах некоторых других металлов и, в частности, Al, Sn, Cd, Cr, Fe, Ni. Однако для марганца по необходимости это соотношение оправдывается лишь в узкой области концентраций ионов водорода, относящейся к слабокислым растворам. Дело в том, что в более кислых средах скорость коррозии настолько велика, из-за высокой активности марганца, что на первое место выступают диффузионные факторы.

С другой стороны, при понижении кислотности далее известного предела частичное окисление поверхности марганца обуславливает переход к коррозионному элементу типа пленка — пора.

В ряде работ Я. М. Колотыркина и А. Н. Фрумкина [11], Я. В. Дурдина [12, 13], А. И. Шултина [14] экспоненциальная зависимость скорости растворения твердых металлов (никеля, хрома и железа) от концентрации кислоты рассматривается как результат гомогенно-электрохимического механизма коррозии.

Можно думать, что электроосажденный марганец, с каким проводились коррозионные опыты, не слишком выпадает из тех границ чистоты, какие необходимы для преобладания коррозии по гомогенно-электрохимическому типу. В таком случае в стационарных условиях будет выполняться уравнение баланса электрических зарядов [15]

$$F_1 - F_2 = F_3 = k_1 [\mathrm{H}^+] \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right). \qquad (2)$$

Здесь F_1 — скорость перехода в раствор Mn-ионов; F_2 — скорость восстановления ионов марганца и F_3 — скорость разряда водородных ионов, значение которой представлено в зависимости от стационарного потенциала в обычной форме [16].

Для последующих расчетов разность $F_1 - F_2$ следует исключить из выражения (2). Воспользуемся для этого предположением о том, что потенциал марганца при коррозии в чужеионном растворе зависит от концентрации собственных ионов в тонком слое жидкости возле поверхности металла, т. е. что

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Mn^{++}]. \quad (3)$$

Величина концентрации Mn-ионов, поскольку она заранее не была фиксирована в растворе, зависит от условий диффузии и скорости перехода в раствор одноименных ионов. Рассматривая аналогичные отношения при растворении в кислых растворах свинца и цинка, Я. М. Колотыркин [17] просто считает эту поверхностную концентрацию ионов корродирующего металла пропорциональной скорости саморастворения. Тогда

$$[Mn^{++}] = k_2 (F_1 - F_2). \quad (4)$$

Совместное решение (2), (3) и (4) приводит нас к выражениям для стационарного потенциала и скорости саморастворения, которые по форме совпадают с экспериментально найденными

$$E = \text{const}_1 - \frac{RT}{(\alpha+n)F} \ln [H^{\cdot}], \quad (5)$$

$$k = \text{const}_2 \cdot [H^{\cdot}]^{\alpha}. \quad (6)$$

В целом последнее показывает, что в кислых растворах, при отсутствии влияния со стороны диффузионных факторов, коррозию марганца контролирует электрохимическая стадия разряда водородных ионов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано электрохимическое поведение чистого электролитического и технического марганца в некоторых электролитах и в широкой области pH буферных и простых небуферированных смесей.

2. Получена кривая зависимости коррозии чистого марганца от концентрации ионов водорода, сходная с аналогичной кривой для магния.

3. При помощи метода поляризационных диаграмм рассмотрен механизм процессов коррозии марганца в различных областях pH. Показано, что в кислых растворах соблюдается экспоненциальная зависимость скорости коррозии от концентрации водородных ионов, поскольку растворение марганца определяется кинетикой разряда водородных ионов.

Воронежский государственный университет

Поступила 4.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Latimer, The oxidation state of elements and their potentials, Oxford, 219, 1938.
2. Р. И. Агладзе, Труды МХТИ им. Менделеева, 7, 112, 1940.
3. A. Walkley, Trans Electrochem. Soc., 93, 316, 1948.
4. Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, II, 33, 1943.
5. J. W. Mellor, Treatise on inorg. and theoret. chemistry, 12, 178, 1932.
6. Р. И. Агладзе и А. Э. Легран, Журн. физ. химии, 24, 1122, 1950.
7. П. И. Терехов, А. К. Рейхштадт, А. Н. Иванова, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, II, 237, 1943.
8. И. Л. Розенфельд и Г. В. Акимов, Сборник «Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов», стр. 194. Оборонгиз, 1950.
9. А. Я. Шаталов и Ю. Н. Михайловский, Журн. физ. химии, 27, 1025, 1953.
10. Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд, ДАН, 19, 1944.
11. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 33, 451, 456, 1941.
12. Я. В. Дурдин, ЖОХ, 21, 801, 1951.
13. Я. В. Дурдин, ЖОХ, 22, 3, 1952.
14. А. И. Шултин, Журн. физ. химии, 18, 61, 69, 1944.
15. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, В. П. Кабанов, Кинетика электродных процессов, стр. 172, изд. МГУ, 1952.
16. А. Н. Фрумкин, Электродные потенциалы. Труды 2-й конференции по коррозии металлов, I, 5, 1940.
17. Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 25, 1248, 1951.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ КАРБОЦИАНИНОВЫХ И РОДАЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ЦВЕТНЫХ НЕДИФФУНДИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТ

Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон и И. И. Левкоев

Недиффундирующие цветные компоненты, вводимые в галоидосеребряные эмульсии для многослойных цветных кинофотоматериалов — вещества с активной метиленовой группой, содержащие высокомолекулярные алифатические остатки, вызывают резкое снижение сенсибилизирующего действия большинства оптических сенсибилизаторов [1].

В литературе, однако, отсутствуют данные о причинах этого явления и о зависимости между строением красителей и степенью сохранения их сенсибилизирующего действия в присутствии цветных компонент (так называемой компонентоустойчивостью). Неясно также, в какой мере снижение сенсибилизирующего действия красителей зависит от строения цветных компонент.

При исследовании вышеуказанных вопросов представлялось интересным изучить влияние цветных компонент на спектры поглощения растворов сенсибилизаторов, что позволило бы в известной степени судить об изменении состояния красителей, а также о взаимодействии этих соединений между собой.

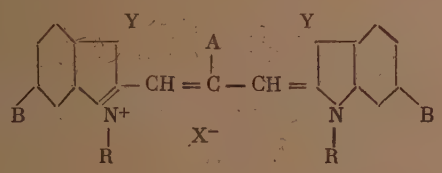
Цианиновые красители могут находиться в растворах и на поверхности различных адсорбентов в нескольких (в большинстве случаев в 2 или 3) агрегатных состояниях, которым соответствуют определенные полосы поглощения [2—12]. Как известно, в спиртовых растворах цианины находятся в молекулярно-дисперсном состоянии, отвечающем α-полосе. Более коротковолновые полосы (β- и γ- или H-полосы), наблюдаемые в относительно концентрированных водных растворах, принято считать обусловленными димерной или полимерными формами, а длинноволновую полосу поглощения (J или p) — высокоагрегированным состоянием красителя.

Вопрос о природе этих состояний красителей еще недостаточно ясен. Высказывались предположения об объединении катионов красителя в одну димерную или полимерную частицу за счет сил побочных валентностей, возможно с образованием водородных связей [3,5]. Состояние красителя, которому отвечает длинноволновая полоса поглощения (возникающее в присутствии электролитов или желатины [3—8], а также на стекле, галоидном серебре и других адсорбентах [9—11]), обычно связывают с другим характером агрегации молекул красителя — с образованием нитевидной структуры [5, 6].

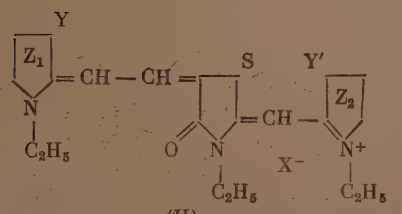
Все эти состояния могут существовать одновременно в обратимом равновесии, причем их соотношение определяется условиями внешней среды (природой растворителя, концентрацией и температурой раствора, присутствием в последнем электролитов или желатины) и в очень большой степени зависит от строения красителя [3—5, 8, 11—13].

В последние годы было показано, что максимум поглощения водных растворов многих красителей, в том числе и цианинов, может несколько смещаться в длинноволновую область в присутствии некоторых веществ, способных образовывать коллоидные растворы — например силикагеля [14], гидроокисей тяжелых металлов [15], соединений, содержащих высокомолекулярные алифатические остатки, например додецил- или поливинилсульфата [16, 17], а также некоторых производных желатины [12]. О причинах этого явления указаний в литературе почти не имеется, кроме предположения об адсорбционном характере взаимодействия красителей с подобными соединениями, высказанного в работе одного из авторов [18] и статье Вуда [12]. По вопросу же о влиянии цветных недиффундирующих компонент на характер спектров поглощения цианинов данные также практически отсутствуют. Лишь в работе Майера и Ульбрихта [19] отмечается изменение окраски водных растворов цианинов в присутствии цветных компонент.

Нами было исследовано влияние некоторых недиффундирующих компонент производных 1,2-оксинафтойной кислоты, пиразолона-5 и ацилуксусных кислот на спектры поглощения водных растворов ряда карбо- и родацианиновых красителей, строение которых может быть представлено, в основном, формулами (I) и (II):



(I)

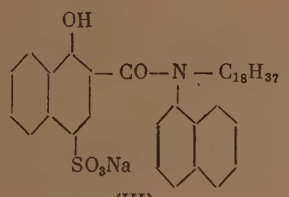


(II)

где Y и Y′ — O, S, Se или $C(CH_3)_2$; B — H или CH_3; A — H или C_2H_5; R — C_2H_5 или C_2H_4COOH; X — кислотный остаток; Z_1 и Z_2 — остатки тиазолина, бензтиазола, бензселеназола или бензоксазола.

Концентрации красителей в растворах изменялись в пределах $1 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-5}$ м/л. Измерения кривых поглощения проводились на спектрофотометре типа Кениг-Мартенса.

В качестве недиффундирующей цветной компоненты, в основном, использовалась натриевая соль N-октадецил-N-α-нафтиламида 1-окси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты (III), количество которой, как правило, изменялось от 1 до 160 молей на 1 моль красителя в растворе:



(III)

Предварительно были исследованы спектры поглощения водных растворов ряда родацианиновых красителей. Оказалось, что спектры абсорбции большинства родацианинов, так же как и в случае карбоцианинов, в этих условиях состоят из двух основных полос — молекулярной (α) и «полимерной» (β), смещенной относительно первой на 30—40 $m\mu$ в коротковолновую область (см., например, рис. 4). Из исследованных родацианинов заметной склонности к полимеризации не проявили красители с остатком тиазолина в мероцианиновой части молекул [(II) Z_1 — остаток тиазолина] (рис. 1).

На рис. 1, 2 и 3 приведены кривые поглощения водных растворов тиазолинородацианина и индокарбоцианина, содержащих различные количества указанной компоненты. Полученные данные показывают, что введение компоненты в водные растворы не полимеризующихся в данных

условиях красителей вызывает смещение полосы абсорбции на 10—15 $m\mu$ в длинноволновую область, существенно не изменяя ее характера. Для четкого выявления максимума этой новой полосы необходимо присутствие в растворе значительного избытка компоненты — до 40—80 молей на 1 моль красителя. При этом изменение концентрации тиазолинородацианина в пределах от $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ м/л не оказывает существенного влияния на характер изменения спектра поглощения (рис. 3).

В случае красителей, склонных к полимеризации в водных растворах, например тиародацианина [(II), Z_1 и Z_2 — остаток бензтиазола] или 9-этилтиа- или селенакарбоцианинов строения (I), как видно из рис. 4—7, присутствие

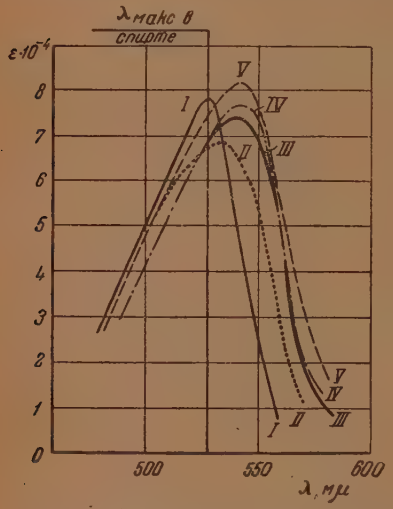


Рис. 1. Кривые поглощения водных растворов тиазолинородацианина ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л) в присутствии различных количеств компоненты *III*: *I*—в воде $\lambda_{макс} = 528\ m\mu$; *II*—в воде+10 молей компоненты $\lambda_{макс} = 534\ m\mu$; *III*—в воде+40 молей компоненты; *IV* — в воде + 160 молей компоненты $\lambda_{макс} = 540\ m\mu$; *V* — в воде + 480 молей компоненты

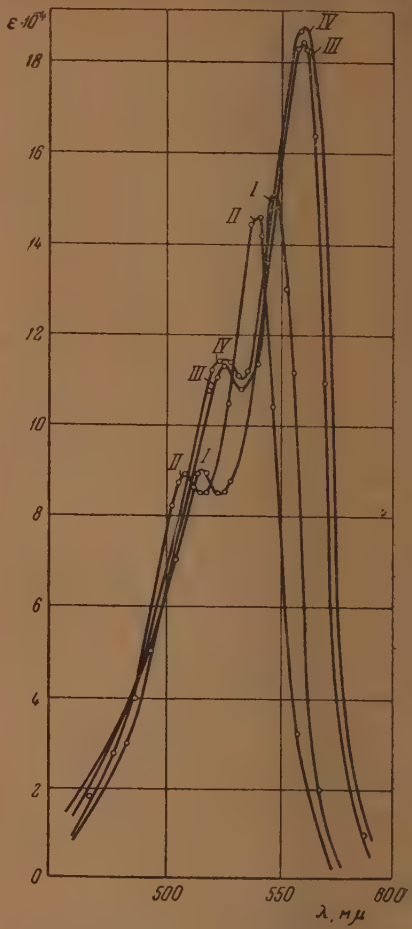


Рис. 2. Кривые поглощения 1,1′-диэтил-3, 3, 3′, 3′-тетраметилиндокарбоцианина ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л); *I* — в спирте $\lambda_{макс I} = 546\ m\mu$; $\lambda_{макс II} = 517\ m\mu$; *II* — в воде $\lambda_{макс I} = 540\ m\mu$; $\lambda_{макс II} = 510\ m\mu$; *III*—в воде+40 молей компоненты *III* $\lambda_{макс I} = 559\ m\mu$; *IV* — в воде + 80 молей компоненты $\lambda_{макс II} = 526\ m\mu$

уже небольших количеств компоненты (*III*) в системе вызывает более значительные изменения спектров поглощения.

Из рис. 4 и 5 видно, что при добавлении компоненты к водным растворам тиародацианина или 3,3′,9-триэтил-5,5′-диметилтиакарбоцианина наблюдается подавление коротковолновой β-полосы и появление новой полосы поглощения, смещенной относительно молекулярной в длинноволновую область соответственно на 18 и 25 $m\mu$.

Таким образом, в присутствии компоненты в водных растворах карбо-

и родацианинов в их спектрах поглощения появляется новая специфическая полоса, которая в дальнейшем нами условно обозначается K-полосой, не соответствующая ни «полимерному», ни «высокоагрегированному» состояниям красителей (характеризующихся соответственно β- и j-полосами).

В случае тиакарбоцианинов, обладающих склонностью к образованию не только полимерного, но и так называемого высокоагрегированного состояния, например многих 5,5′-дизамещенных 9-этилтиакарбоцианинов, введение компоненты вызывает еще более сложные и мно-

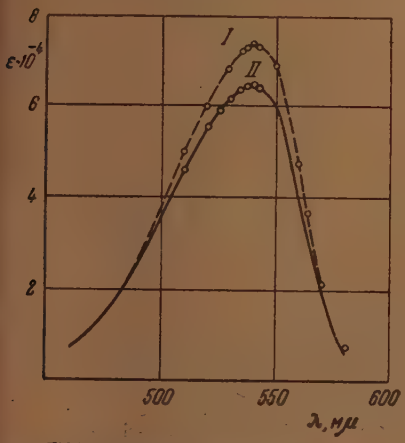


Рис. 3. Кривые поглощения тиазолинородацианина: I — в воде ($c = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ м/л), II — в воде +80 молей компоненты

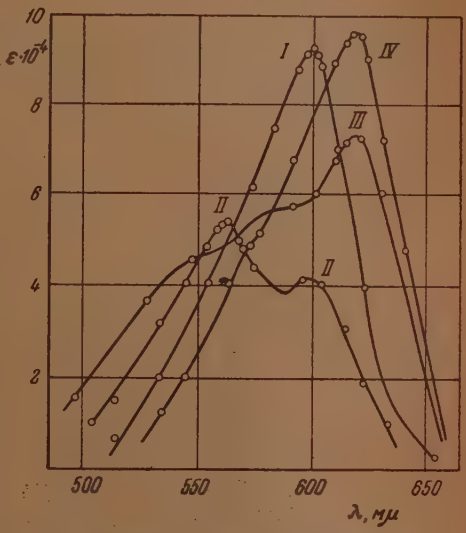


Рис. 4. Кривые поглощения тиародацианина ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л); I — в спирте $\lambda_{макс} = 600$ $m\mu$; II — в воде $\lambda_{макс\ I} = 600$ $m\mu$; $\lambda_{макс\ II} = 562$ $m\mu$; III — в воде + 20 молей компоненты $\lambda_{макс} = 618$ $m\mu$; IV — в воде + 40 молей компоненты

гообразные изменения спектров поглощения. Так, в спектре поглощения 3,3′-ди- (β-карбоксиэтил)-5,5′-диметил-9-этилтиакарбоцианина при относительно небольших количествах компоненты (5—20 молей на 1 моль красителя), помимо K-полосы ($\lambda_{макс} = 578$ $m\mu$) возникает еще одна более длинноволновая полоса с максимумом при 620 $m\mu$, характеризующаяся весьма малой шириной и большой интенсивностью (рис. 6). В $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ молярном растворе в присутствии 10 молей компоненты основная часть этого красителя, очевидно, находится в состоянии, отвечающем длинноволновой полосе (кривая IV рис. 6). Дальнейшее увеличение концентрации компоненты в растворе приводит к понижению интенсивности, а затем и к подавлению длинноволновой полосы при одновременном росте интенсивности K-полосы. В $1 \cdot 10^{-5}$ молярном растворе этого же красителя присутствие компоненты, как видно из рис. 7, обуславливает значительно меньшую интенсивность длинноволновой полосы. Таким образом, характер спектров поглощения водных растворов 3,3′-ди(β-карбоксиэтил-)5,5′-диметил-9-этилтиакарбоцианина в присутствии компоненты зависит не только от количества последней, но и от концентрации красителя (ср. рис. 6 и 7). При этом в зависимости от количества вводимой в раствор компоненты имеет место переход красителя из одного состояния в другое. Следует отметить неполную обратимость этих состояний при изменении концентрации растворов.

В связи с тем что положение и характер длинноволновой полосы по-

глощения красителя ($\lambda_{макс}=620\,m\mu$) совпадает с максимумом поглощения его в присутствии незначительных количеств желатины ($\lambda_{макс}=620\,m\mu$) (см. также [4, 5]), можно предполагать, что состояние красителя, обуславливающее эту полосу, близко по природе к так называемому высокоагрегированному, характеризующемуся J-полосой. В обоих случаях интенсивность соответствующих полос увеличивается до некоторого, весьма небольшого содержания желатины или компоненты. Дальнейшее же увеличение концентрации этих веществ вызывает переходы красителя, соответственно, в молекулярную форму или состояние, отвечающее K-полосе.

В спектрах поглощения водных растворов некоторых

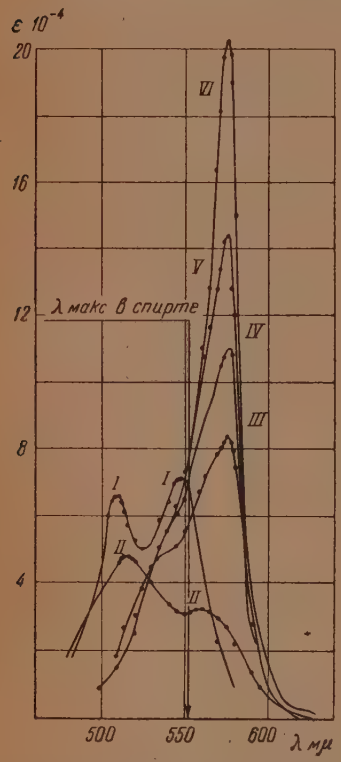


Рис. 5. Кривые поглощения водных растворов 3,3′,9-триэтил-5,5′-диметилтиакарбоцианина ($c=0{,}5\cdot10^{-5}$ м/л) в присутствии различных количеств компоненты (III): I — в воде; II — в воде + 1 моль компоненты; III — в воде + 5 молей компоненты; IV — в воде + 10 молей компоненты; V — в воде + 20 молей компоненты; VI — в воде + 40 молей компоненты

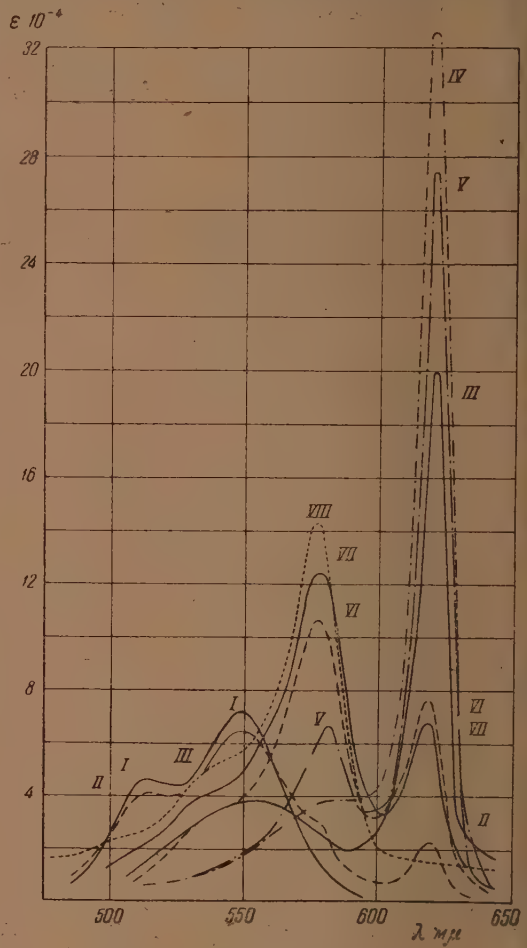


Рис. 6. Кривые поглощения водных растворов 3,3′-ди(β-карбоксиэтил)-5,5′-диметил-9-этилтиакарбоцианина ($c=0{,}5\cdot10^{-5}$ м/л) в присутствии различных количеств компоненты (III): I — в воде; II в воде + 1 моль компоненты; III в воде + 5 молей компоненты; IV — в воде + 10 молей компоненты; V—в воде+40 молей компоненты; VI—в воде + 80 молей компоненты; VII—в воде + 160 молей компоненты; VIII—в воде+800 молей компоненты

родацианинов [например, тиатиазолинородацианина (II), Z_1 — остаток бензтиазола, Z_2 — остаток тиазолина] в присутствии небольших количеств

компоненты появляется еще одна полоса, более коротковолновая, чем β-полоса, которая, повидимому, аналогична *H*-полосе, наблюдавшейся в случае карбоцианинов [8, 12].

Водные растворы красителей, содержащие компоненту, спектры поглощения которых характеризуются *K*-или *J*-полосами, весьма устойчивы и не изменяются долгое время (иногда в течение нескольких недель).

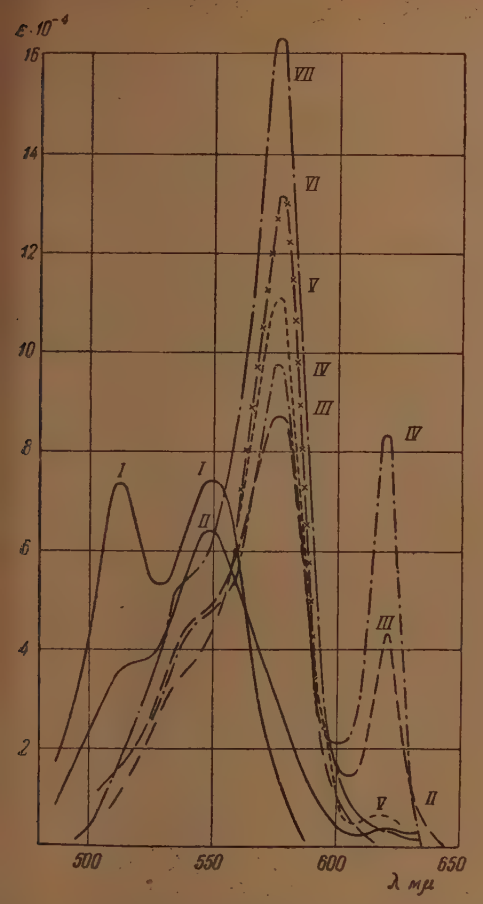


Рис. 7. Кривые поглощения водных растворов 3,3′-ди (β-карбоксиэтил)-5,5′-диметил-9-этилтиакарбоцианина ($c=1\cdot10^{-5}$ м/л) в присутствии различных количеств компоненты (*III*): *I*—в воде; *II*—1 моль компоненты; *III*—5 молей компоненты; *IV*—10 молей компоненты (0,0064%); *V*—20 молей компоненты; *VI*—40 молей компоненты; *VII*—160 молей компоненты

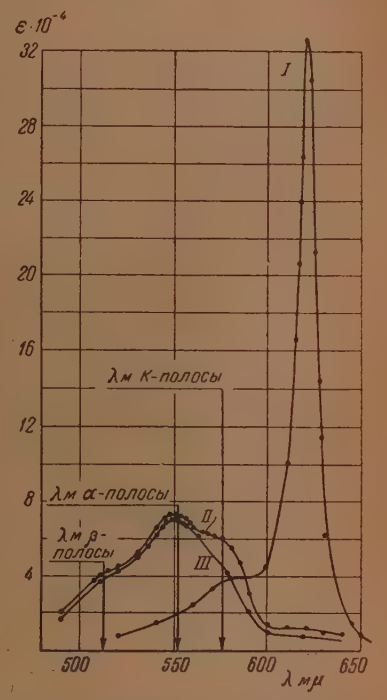


Рис. 8. Кривые поглощения 3,3′-ди-(β-карбоксиэтил)-5,5′-диметил-9-этилтиакарбоцианина ($c = 0,5\cdot10^{-5}$м/л): *I* — в воде +10 молей компоненты, *II* — в воде + 10 молей компоненты + желатина ($c = 0,2\%$); *III*—*II* после 18 час. стояния

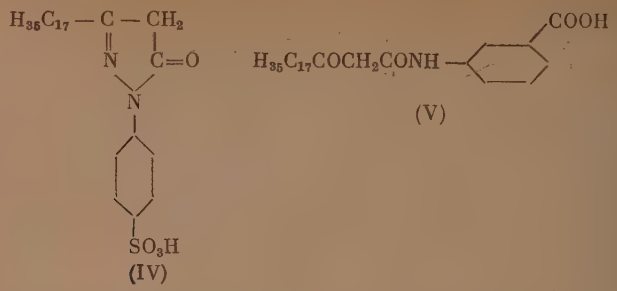
Как оказалось, прибавление электролитов или желатины к этим растворам вызывает полный или частичный переход красителя в молекулярное состояние (рис. 8).

Коагуляция компоненты также сопровождается переходом красителя в молекулярную форму.

Появление в спектрах поглощения водных растворов красителей *K*-полосы наблюдалось нами также в присутствии недиффундирующих компонент других классов — производных пиразолона (5)* и арилидов

* Батохромный сдвиг полосы поглощения под влиянием компонент производных пиразолона -5 наблюдался также для азометиновых красителей [20].

ацилуксусных кислот, например строения (IV) и (V):



Эти данные приведены на рис 9.

В связи с этим представлялось целесообразным выяснить, связано ли возникновение в спектрах поглощения красителей так называемой *K*-полосы с наличием в молекуле недиффундирующих цветных компонент

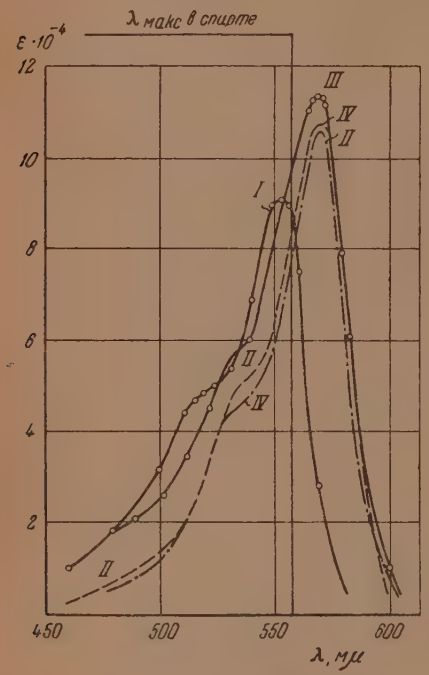


Рис. 9. Кривые поглощения 3,3′-диэтилтиакарбоцианина ($c=1\cdot10^{-5}$ м/л). *I*—в воде, $\lambda_{макс}=548$ *mμ*; *II* — в воде + 40 молей компоненты (*III*); $\lambda_{макс}=570$ *mμ*; *III*—в воде + 40 молей компоненты *IV*, $\lambda_{макс}=570$ *mμ*; *IV*—в воде +40 молей компоненты V

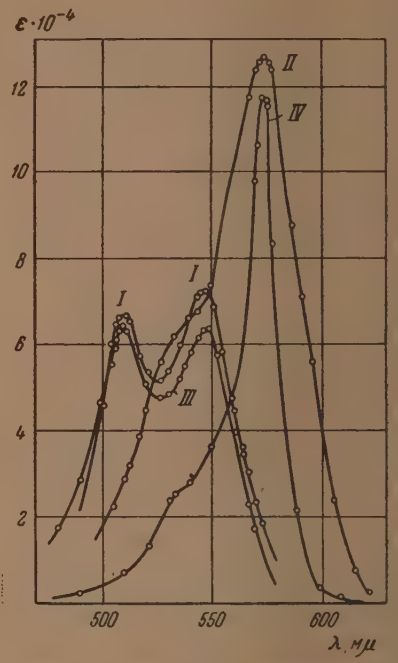


Рис. 10. Кривые поглощения 3,3′,9-триэтил-5,5-диметилтиакарбоцианина ($c=0{,}5\cdot10^{-5}$ м/л). *I* — в воде; *II* — в воде + 40 молей компоненты (*III*); *III* — в воде +160 молей хлорметилата пиридина; *IV*—в воде +40 молей хлоргексадецилата пиридина

высокомолекулярного углеводородного остатка. Для этого было проведено исследование влияния на спектры поглощения водных растворов родаи карбоцианиновых красителей других веществ, содержащих высокомолекулярные алифатические остатки, например *n*-додецилфенилдекагликолевого эфира, дибутилнафталинсульфокислоты, хлоргексадецилата пиридина и некоторых более простых диффундирующих соединений

близкого строения — 1,4-нафтолсульфокислоты и хлорметилата пиридина.

Оказалось, что введение в водные растворы красителей всех вышеуказанных соединений, содержащих высокомолекулярные алифатические остатки, обуславливает появление в спектрах поглощения новых полос абсорбции, максимумы которых почти точно совпадают с максимумом K-полосы. Присутствие же в растворах тех же красителей 1,4-нафтолсульфокислоты или хлорметилата пиридина не вызывает сколько-нибудь значительных изменений в их спектрах поглощения (рис. 10).

На основании этих данных можно, повидимому, предполагать, что появление новых (K- и J) полос в спектрах поглощения водных растворов цианинов и родацианинов в присутствии указанных соединений связано со способностью красителей адсорбироваться на этих веществах.

При этом, как уже отмечалось, J-полоса возникает лишь в очень разбавленных (порядка $5 \cdot 10^{-5}$ м/л растворах) недиффундирующих компонент и, возможно, обусловлена адсорбцией катионов красителя на агрегатах молекул подобных соединений. Появление же K-полосы при увеличении концентрации компоненты, вероятно, связано с адсорбцией красителя на коллоидных частицах цветных недиффундирующих компонент или других соединений, содержащих высокомолекулярные алифатические остатки.

Необходимо отметить, что изменение в присутствии цветных компонент характера спектров поглощения водных растворов красителей не связано с их «компонентоустойчивостью», т. е. степенью сохранения их сенсибилизирующего действия при введении в фотографическую эмульсию компонент. Красители, сенсибилизирующее действие которых подавляется цветными компонентами в различной степени, одинаково легко, судя по спектрам поглощения, взаимодействуют с ними. Так, например, на негативной бромоиодосеребряной эмульсии сенсибилизирующее действие тиародацианина [(II) Z_1 и Z_2 — остаток бензтиазола] снижается под влиянием натриевой соли N-октадецил-N-α-нафтиламида 1-окси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты (III) в 2—2,5 раза, а 3,3′-диэтилтиакарбоцианина в 6—7 раз, переход же обоих этих красителей в состояние, отвечающее K-полосе в $1 \cdot 10^{-5}$ молярном водном растворе, практически осуществляется в присутствии одного и того же количества этой компоненты (40 молей на 1 моль красителя).

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование влияния цветных недиффундирующих компонент, а также некоторых других соединений, на спектры поглощения водных растворов ряда цианиновых и родацианиновых красителей. Показано, что в присутствии этих соединений в спектрах поглощения красителей возникает новая полоса абсорбции, смещенная относительно молекулярной на 10—25 $m\mu$ в длинноволновую область.

2. Установлено, что 5,5′-дизамещенные 9-этилтиакарбоцианины в присутствии небольших количеств указанной компоненты в растворе могут переходить в состояние, характеризующееся узкой интенсивной полосой поглощения, значительно смещенной в длинноволновую область (до 70 $m\mu$ относительно максимума абсорбции спиртового раствора), которое, повидимому, близко по природе высокоагрегированному состоянию красителя.

3. Показано, что возникновение в водных растворах карбо- и родацианинов в присутствии цветных компонент новых полос поглощения связано с наличием в молекуле последних высокомолекулярных углеводородных остатков.

4. Высказано предположение об адсорбционном характере взаимодействия сенсибилизирующих красителей с цветными недиффундирующими компонентами и некоторыми другими соединениями, содержащими высокомолекулярные алифатические группировки.

5. Отмечено, что между способностью сенсибилизаторов к взаимодействию с цветными компонентами и их компонентоустойчивостью прямой зависимости не наблюдается.

Всесоюзный научно-исследовательский
кино-фотоинститут
Москва

Поступила
20.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. I. G. Farbenind. A. G., Фр. пат. 873338 от 6/XI, 1942, ит. пат. 378810 от 21/XI, 1938 и др.
2. S. E. Sheppard, Proc. Roy. Soc., A82, 256, 1909.
3. G. Scheibe, Z. ang. Chem., 50, 212, 1937.
4. С. В. Натансон, Тр. НИКФИ, 7, 34, 1944.
5. S. E. Sheppard, Rev. of mod. phys., 14, 303, 1942.
6. E. Jelley, Nature, 138, 1909, 1936; Nature, 139, 131, 1937.
7. А. В. Борин, ДАН 86, 969, 1952; ДАН 86, 1141, 1952.
8. H. O. Dickinson, Sci. Ind. Phot., 23A, 103, 1952.
9. A. Schöntag, Z. wiss. Phot., 39, 18, 1940.
10. С. М. Соловьев, Журн. техн. физ., 15, 705, 1945.
11. G. Scheibe, Koll.-Zeitsch., 82, 1, 1938.
12. H. W. Wood, Sci. Ind. Phot., 23A, 110, 1952
13. И. И. Левкоев и С. В. Натансон, Тр. НИКФИ, 7, 17, 1944.
14. R. C. Merill, R. W. Spenser, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1408, 1950.
15. B. H. Carroll, A. Thomas, J. Chem. Phys., 17, 1336, 1949.
16. R. C. Merill, J. Chem. Educ., 24, 323, 1950.
17. M. Koizumi, N. Mataga, J. Amer. Chem. Soc., 75, 483, 1953.
18. Э. Б. Лифшиц, Диссертация, НИКФИ, Москва, 1951.
19. K. Meyer, H. Ulbricht, Z. wiss. Phot., 46, 72, 1951.
20. K. Meyer, A. Bettesch, Z. wiss. Phot., 45, 226, 1950.

ПЛОТНОСТЬ И СЖИМАЕМОСТЬ БИНАРНОЙ СМЕСИ $CH_3OH - C_6H_{14}$, ИМЕЮЩЕЙ ВЕРХНЮЮ КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ РАСТВОРЕНИЯ И СРАВНЕНИЕ С ЗНАЧЕНИЯМИ ЭТИХ ПАРАМЕТРОВ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Б. А. Смирнов и А. А. Предводителев

Для более полного выяснения вопроса о характере аналогии критических состояний системы жидкость — пар и бинарной смеси с верхней критической температурой смешения, помимо измерения скорости звука [1], были произведены измерения плотности и на основании этих данных просчитана сжимаемость для ряда концентраций в температурной области, охватывающей критическую точку.

Из всех существующих методов измерения плотности наиболее пригодным в силу своей простоты, надежности, сравнительно малого количества требуемой жидкости и большой точности оказался метод, основанный на измерении выталкивающей силы, действующей на поплавок, погруженный в жидкость. Метод пикнометра, несмотря на еще более высокую точность, оказался непригодным, так как в силу неодинаковой упругости паров компонентов, а следовательно, и неодинаковой их испаряемости, исключительно трудно было бы сохранять при заполнении прибора и измерении заданную концентрацию.

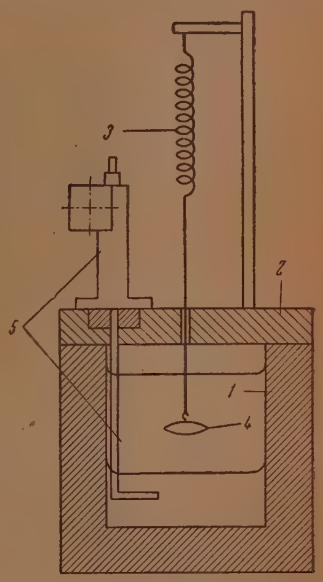


Рис. 1. Схема установки для измерения плотности: *1* — корпус кюветы; *2* — крышка кюветы; *3* — калиброванная пружина; *4* — поплавок; *5* — мешалка с механизмом для ее перемещения

Установка по измерению плотности схематически представлена на рис. 1. Кювета та же, что и в опытах по измерению скорости звука [1].

Выталкивающая сила измерялась при помощи пружинных весов, выполненных из молибденовой проволоки. Проволока наматывалась на оправку и полученная спираль отжигалась током для снятия напряжений. После этого пружина устанавливалась в рабочем положении и к ее нижнему концу, сделанному в виде петли, привешивался рабочий поплавок. Заметная деформация ползучести прекратилась через трое суток. После этого пружина была выдержана в нагруженном состоянии еще неделю, в течение которой, несмотря на принудительные деформации (растяжения, сжатия, колебания), длина ее в пределах точности измерений сохранялась неизменной. Данные пружины: диаметр проволоки 0,2 мм; радиус (R) пружины 7,5 мм, число витков 53. Пружина была рассчитана на заданную чувствительность ~0,07 мм/мг и на максимально допустимую нагрузку ~ 1,5 г.

Так как вес нашей пружины равен 0,850 г, то вес поплавка должен был быть порядка 0,5 г.

Поплавок был изготовлен из стекла с впаянным сверху платиновым крючком и имел форму полой чечевицы, чтобы при перемешивании на поверхности не задерживались капельки другого раствора. Вес поплавка 0,4052 г и объем 0,4451 $\pm$ 1,2 $\times$ $\times 10^{-4}$ см^3, так что он плавал в воде, но тонул в спирте.

Пружина укреплена на штанге, которая была ввинчена в крышку кюветы. Измерялось изменение положения ее конца, отсчитываемое от некоторого начального положения, соответствовавшего какому-либо чистому компоненту. Подобное крепление пружины не позволило произвести измерения плотности в зависимости от температуры, так как при нагревании удлинялся сам прибор, штанга, и поплавок поднимался.

Длина штанги была выбрана такой, чтобы после сборки и установки кюветы в термостате пружина целиком находилась над крышкой термостата при комнатной температуре, которая в течение всех опытов поддерживалась постоянной и равной 21,5°. Это избавило нас от введения поправок на изменение модуля упругости пружины с температурой.

Смонтированный на крышке кварцевый держатель с механизмом для перемещения в этих опытах служил просто мешалкой.

Измерение удлинения пружины производилось при помощи длиннофокусного микроскопа, перемещавшегося микрометрическим винтом с шагом 0,25 мм, что давало возможность фиксировать положение конца пружины с точностью 0,005 мм. Само измерение плотности происходило следующим образом: через отверстие в крышке кюветы заливалось отмеренное количество $\sim 50 \pm 0{,}05$ см^3 компонента A, отверстие завинчивалось и вся жидкость тщательно перемешивалась. Далее в кювету вводилось отмеренное количество компонента $Б$ с точностью $\pm 0{,}01$ см^3. Полученная смесь дважды в течение ~ 5 мин. размешивалась до полной оптической однородности и затем производились измерения нового положения пружины (не менее 10 раз). Эта операция повторялась три раза. Обычно разница $\pm 0{,}001$ мм пропадала уже между 1-м и 2-м замером, однако при подходе раствора к насыщению и особенно в районе $T_{кр}$ разница не исчезала и между 2-м и 3-м замером, и тогда приходилось их делать больше до тех пор, пока эта разница не исчезла, хотя и после этого жидкость оставлялась в покое ~ 15 мин., после чего делался последний контрольный замер. При ресчетах употреблялись лишь результаты последних 1—2 замеров. Далее заливалась новая порция компонента $Б$, и вся процедура повторялась снова. Температура кюветы поддерживалась в течение всего опыта постоянной. Для проверки влияния характера нагрева на значения плотности, подход к точке осуществлялся как нагреванием, так и охлаждением на 1°.

Замерялась одна (левая или правая) часть кривой. Для измерения другой части растворителем служил уже компонент $Б$, а A добавлялся, и кривая замерялась до перекрытия с первой частью. Перекрытие во всех случаях было хорошим $\sim 10^{-4}$ г/см^3.

Расчеты велись по формуле

$$\rho(T,\chi) = \rho(T,0) + \frac{h}{c \cdot V},$$

где T — температура; χ — концентрация растворенного вещества; $\rho(T, 0)$ — плотность чистого растворителя, которая была измерена пикнометром, а температурная зависимость бралась из таблиц; h — удлинение пружины в растворе концентрации χ по сравнению с чистым растворителем, c — чувствительность пружины и V — объем поплавка. Таким образом, измеряемыми величинами были χ, h и T. Температура измерялась с точностью 0,01°.

Полная ошибка в определении плотности равна $2{,}5 \times 10^{-4}$ г/см^3, или 0,03% измеряемой величины.

Измерения плотности были произведены по изотермам — плотность как функция концентрации $\rho(\chi)_{T=\text{const}}$ для ряда температур 25,00, 30,02, 36,10, 38,98, 45,84°. Условия измерений были вполне удовлетворительными. Результаты представлены на рис. 2. По этим данным были построены кривые изменения плотности с температурой в интервале 18—46° для ненасыщенных растворов ряда концентраций (молярные проценты гексана): 5,0, 10,0; 16,7; 22,5; 27,8; 32,95; 37,8; 46,0 (критическая концентрация): 54,7; 64,45; 76,5; 87,7, а также для обеих сосуществующих фаз. Плотности чистых компонентов, как указывалось выше, были взяты из таблиц с соответствующими поправками. Все эти результаты представлены на рис. 3.

Измерения плотности дали следующие результаты.

Плотность раствора определенно не подчиняется закону аддитивности, хотя максимальное отклонение от аддитивности не превышает 6% (район $\chi \approx 50\%$) (рис. 2).

Кривизна изотерм положительна, причем $\left|\frac{\partial \rho}{\partial \chi}\right|_{T=\text{const}}$ для растворов с преобладанием спирта имеет большее значение, чем для растворов с преобладанием гексана.

Кривые $\rho(T)$ при $\chi = \text{const}$ обнаруживают линейное спадание плотности с температурой (рис. 3).

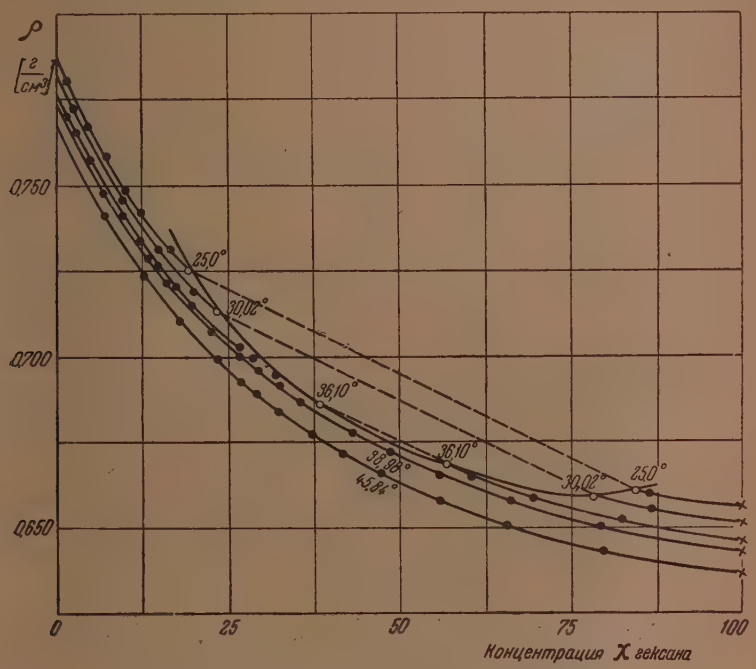


Рис. 2. Плотность ρ как функция концентрации χ

Плотность нижней фазы монотонно уменьшается вплоть до $T_{\text{кр}}$, плавно сливаясь с кривой плотности верхней фазы. Плотность верхней фазы вначале также слегка падает, достигая минимума при $T = 31°$, но потом начинает возрастать вплоть до $T_{\text{кр}}$, плавно переходя в кривую для нижней фазы (см. рис. 3). Такой характер поведения ρ объясняется тем, что до $T = 31°$ температурное уменьшение ρ превосходит возрастание ρ, вызываемое увеличением концентрации спирта в растворе, и только для $T > 31°$ последний эффект превосходит первый.

Для обеих фаз при $T > 31°$ $\left|\frac{\partial \rho}{\partial T}\right|$ возрастает с температурой, принимая бесконечно большое значение в точке схода кривых, тогда как $\left|\frac{\partial \rho}{\partial T}\right|$ раствора критической концентрации в области полной взаимной растворимости, т. е. для $T \geqslant T_{\text{кр}}$, имеет постоянное конечное значение. Таким образом, производная $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ при переходе по любой ветви кривой из области сосуществования фаз в область однофазного раствора терпит разрыв.

Из рис. 3 видно, что прямолинейность диаметра не наблюдается.

На основании измерений скорости звука v [1] и плотности ρ была подсчитана сжимаемость растворов по формуле $\beta = v^{-2}\rho^{-1}$.

Установлено, что сжимаемость ненасыщенных растворов изменяется по тому же закону, как и сжимаемость чистых компонентов (рис. 4).

Сжимаемость верхней фазы линейно возрастает с температурой вплоть до $t \approx 34°$, где начинается более быстрый подъем, затем при $t = 36{,}0°$ проходит через максимум и далее уменьшается до $T_{кр}$, плавно переходя в кривую сжимаемости нижней фазы. В нижней фазе сжимаемость также возрастает до $T_{кр}$, однако кривизна кривой всюду одного знака — положительна (рис. 4).

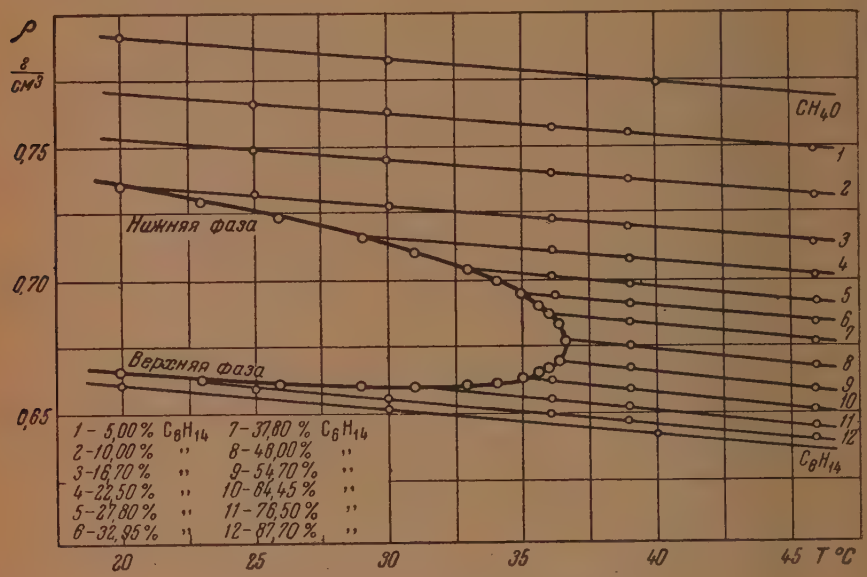


Рис. 3. Плотность ρ как функция температуры

Так как в критической точке $\frac{\partial v}{\partial T}$ непрерывна и конечна, а $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ терпит разрыв и имеет два значения, то на основании выражения

$$-\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{2\rho \frac{\partial v}{\partial T} + v \frac{\partial \rho}{\partial T}}{v^3 \rho^2}$$

получим, что в критической точке производная $\frac{\partial \beta}{\partial T}$ также будет разрывной и имеет два значения — бесконечное на кривой сосуществования фаз и конечное на кривой для однофазного раствора. (Аналогичные соображения, основанные только на допущении конечности $\left.\frac{\partial v}{\partial \rho}\right|_{T=T_{кр}}$, приводят к выводу, что $\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_{T=T_{кр}} = \infty$. Наши опыты не обнаружили этого, повидимому, ввиду малости $|v_{гексана} - v_{спирта}|$.)

Прямолинейности диаметра не наблюдается и для данного графика.

Сжимаемость ненасыщенных растворов с преобладанием спирта резко возрастает с концентрацией вплоть до концентрации насыщения. $\left|\frac{\partial \beta}{\partial \chi}\right|$ больше для малых добавок и уменьшается с ростом $\chi_{гексана}$ (рис. 5).

Сжимаемость ненасыщенных растворов с преобладанием гексана обнаруживает ряд особенностей: для концентраций $\chi > 95\%$ для $T < 25°$ сжимаемость возрастает, имея отрицательную кривизну; для $\chi < 95\%$ и вплоть до χ насыщения кривизна положительна, т. е. в районе $\chi \approx 95\%$

изотермы имеют точку перегиба. Все остальные изотермы во всем интервале концентраций от 0 до 100% имеют только отрицательную кривизну. Изотермы для $T > 25°$ обнаруживают максимум сжимаемости для $\chi_i \approx 80\%$ независимо от температуры, которой соответствует изотерма. Прямолинейности диаметра не наблюдается. Таким образом, как видно из изложенного выше, сжимаемость раствора не подчиняется закону аддитивности; отклонения максимальны в районе $\chi \approx 35\%$ для любой изотермы,

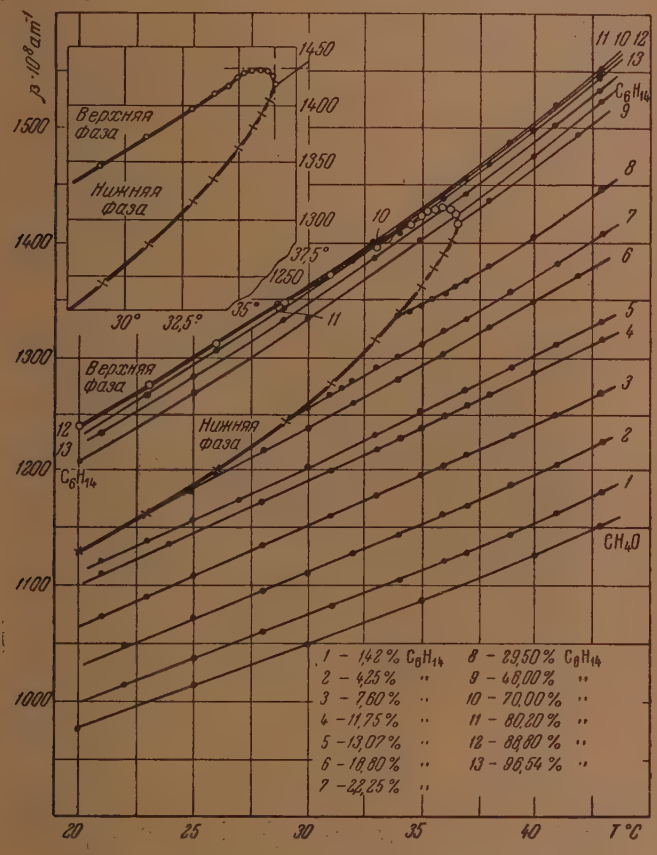


Рис. 4. Сжимаемость β как функция температуры

для которой эта концентрация реализуется, и равняются примерно $190 \cdot 10^{-8}$ ат$^{-1}$ или 15% средней величины $\beta \approx 1400 \cdot 10^{-8}$ ат$^{-1}$.

Посмотрим теперь, насколько полученные результаты смогут помочь нам более полно, чем это могло быть сделано на основании прежних отрывочных наблюдений, выяснить вопрос о характере аналогии критических явлений в бинарных системах и системе жидкость — пар и тем самым облегчить изучение жидкого состояния, а также продвинуть наши знания о растворах вообще. Для этого нам нужно сравнить наши данные с результатами измерений этих же параметров в системе жидкость — пар, а также в ненасыщенных двухкомпонентных растворах. Проведем сравнение с критической областью системы жидкость — пар.

Закон изменения плотности в этих системах хорошо известен на основании изучения p-V-T диаграмм различных веществ. Кривая имеет вид, показанный на рис. 6,— плотность жидкости падает, а плотность пара

растет с температурой до $T_{кр}$, в которой обе кривые плавно (без излома) переходят друг в друга. В этой точке $\frac{\partial \rho}{\partial T} = \infty$. При подходе к $T_{кр}$ по ветви перегретого пара критической концентрации из области $T > T_{кр}$ $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ будет иметь конечное значение. Следовательно, при переходе из области насыщенных фаз в область перегретого пара $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ терпит разрыв.

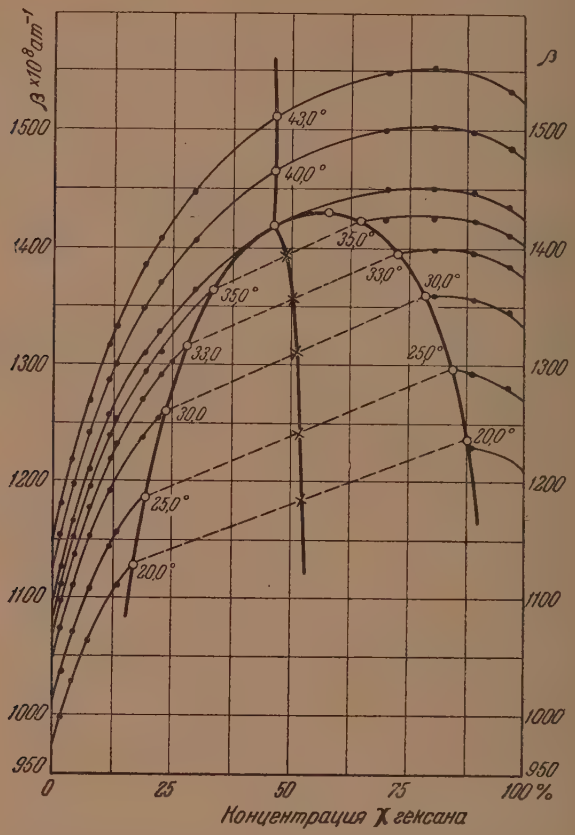


Рис. 5. Сжимаемость β как функция концентрации χ

На основании измерений скорости звука, а также данных по плотности были подсчитаны сжимаемости жидкости и пара для всех исследованных веществ [2, 3]. (К сожалению, до настоящего времени нет экспериментальных работ по непосредственному определению сжимаемости в жидкостях и насыщенных парах вплоть до критических условий.) Результаты получены следующие:

1. Сжимаемость насыщенного пара более сжимаемости жидкой фазы.

2. Сжимаемость жидкой фазы растет, а сжимаемость насыщенного пара падает с температурой; кривизна обеих кривых отрицательна. Сжимаемость перегретого пара также падает с температурой.

3. Как и в случае скорости звука, невозможно сделать каких-либо заключений ни о характере точки схода трех ветвей кривой, ни о их поведении вблизи этой точки.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ И В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Изменение плотности с температурой в обеих фазах бинарной системы в температурной области $T < T_{кр}$ совершенно аналогично изменению плотности в системе жидкость — пар для той же температурной области (ср. рис. 3 и 6). Наличие незначительного минимума на нижней ветви кривой бинарной смеси, объясненное выше, является фактом, в данном случае не заслуживающим внимания. Аналогия имеет место также и в самой критической точке, где $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ в обеих системах терпит разрыв, принимая на двухфазной ветви бесконечно большое значение и конечное значение на ветви однофазной.

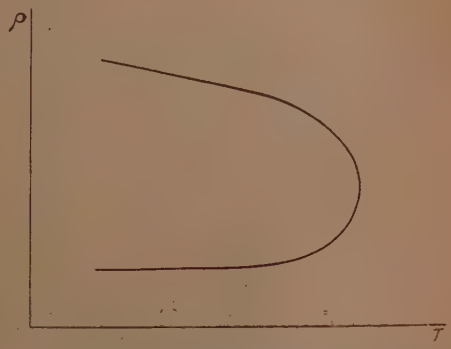


Рис. 6. Характер зависимости $\rho(T)$ в системе жидкость—пар в районе $T_{кр}$

Сравнение поведения сжимаемости β в обеих системах приводит к следующим выводам. Так как значения скорости звука в обеих фазах бинарной смеси очень мало разнятся друг от друга, то основное влияние на характер изменения β оказывает плотность. Отсюда: если в результате сравнения скорости звука обеих систем обнаруживалась эквивалентность пар—тяжелая фаза, жидкость—легкая фаза, то при вычислении β, благодаря решающему значению плотности, тяжелая фаза будет иметь меньшую сжимаемость, т. е. будет являться аналогом жидкой фазы, что противоречит установленной ранее эквивалентности фаз по скорости звука. Если все-таки рассмотреть подобное соответствие пар — легкая фаза, жидкость — тяжелая фаза, не справедливое по отношению к скорости v, то получим наличие аналогии в последнем случае и отсутствие таковой в первом (ср. рис. 4 настоящей статьи и рис. 4 [3]); здесь зависимости $\beta(T)$ прямо противоположны друг другу.

Сравнение фаз на основании эквивалентности по скорости v дает еще худший результат, так как помимо противоположности хода зависимости $\beta(T)$ в паре и тяжелой фазе оказывается, что β «пара»— тяжелой фазы, меньше β «жидкой» фазы — легкой фазы бинарной смеси.

Таким образом, по параметру β отсутствует аналогия между системой жидкость — пар и бинарной системой, имеющей верхнюю критическую температуру растворения.

О ХАРАКТЕРЕ АНАЛОГИИ ОБОИХ КРИТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ

Итак, мы видим, что исследованные нами параметры и явления ведут себя в отношении этой аналогии по-разному. Вполне аналогичное поведение обнаруживает плотность. То же можно сказать и о явлениях, наблюдаемых в критической области [4]. Известные в литературе данные по поглощению звука в бинарных смесях [2] и в системе жидкость — пар [5] также указывают на полную аналогию в обеих системах — наличие резкого максимума в $T_{кр}$. Скорость звука дает искаженную аналогию с перестановкой фаз, и уже совсем никакой аналогии не обнаруживает сжимаемость.

Анализ этих результатов позволяет, по мнению авторов, сделать ряд определенных выводов. Очевидно, что полной аналогии здесь быть не мо-

жет, так как, во-первых, обе фазы бинарной смеси являются жидкостями и потому в некотором смысле имеют одинаковую структуру, тогда как другая система состоит из двух совершенно разнородных фаз — жидкости и пара, и, во-вторых, причина самого процесса перехода от двухфазного состояния к однофазному в обеих системах различна. В одном случае это обусловлено взаимодействием разнородных молекул, что является основой явления растворимости; в другом случае — взаимодействием одинаковых молекул. Следовательно, имеет смысл говорить лишь о частичной аналогии. Эта частичная аналогия не может оказаться присущей, например, какой-либо одной группе параметров и явлений и совершенно отсутствовать в другой группе, так как каждый из них в большей или меньшей степени должен зависеть от структурных особенностей, характеризующих данную среду, от ее специфики. Поэтому более вероятно, что поведение любого параметра будет определяться как факторами, присущими обеим системам, так и факторами, специфически присущими каждой из них. Основными факторами, присущими бинарным растворам и системе жидкость — пар, являются:

1) Термодинамика процесса — постепенное выравнивание свойств обеих фаз и конечный переход системы их двухфазного состояния в однофазное. Это доказывается тем, что обе системы качественно вполне удовлетворительно укладываются в единую схему, даваемую уравнением Ван-дер-Ваальса.

2) Наличие флюктуаций определенного типа, особенно ярко проявляющихся в критической области обеих систем. Это подтверждается как визуальными наблюдениями [4], так и теоретическими расчетами (например, работами Смолуховского по критической опалесценции и др.) Таким образом, каждый параметр системы складывается из трех частей. Одна представляет специфические свойства системы, не обнаруживающие аналогии,— полярность компонентов, степень ассоциации, сольватации и т. д., а две другие характеризуют термодинамику процесса и флюктуации и обнаруживают аналогию.

Доля каждой их этих частей в суммарном значении зависит уже от индивидуальных свойств исследуемой системы и определяет в конечном счете наличие аналогии по данному параметру или отсутствие таковой. Очевидно, что доля первого фактора велика вдали от критической области, а доли последних двух — в самой критической области. Из этого следует также, что параметр не обнаруживающий аналогии при измерении в одной системе, может ее обнаружить в другой системе, но аналогия эта обязательно будет в какой-то степени искажена, в связи с сохранением зависимости от специфики среды, хотя и сильно уменьшенной.

Внимательный анализ наших результатов подтверждает эти выводы. В самом деле, выше было показано, что плотность ρ в обеих системах обнаруживает аналогичные изменения. Однако эта аналогия имеет место только для $T > 31°$ для нашей смеси. Для $T < 31°$ ρ верхней фазы падает с температурой, что не имеет места в соответствующей ей парообразной фазе системы жидкость — пар. Происходит это оттого, что в данной температурной области главную роль для значения ρ играет фактор, не дающий аналогии и определяемый жидкостной природой раствора. Далее, сжимаемость нашей бинарной смеси не обнаружила аналогии с системой жидкость — пар, в особенности при сравнении с парообразной фазой, так как β обеих фаз раствора возрастает, а β пара падает с ростом температуры. Однако для $T > 36°$ β верхней фазы начинает уменьшаться вплоть до $T_{кр}$, по характеру вполне аналогично изменению β вблизи $T_{кр}$ системы жидкость — пар. Скорость звука в нашей смеси обнаружила аналогию на всем измеренном нами температурном интервале. Это — аналогия с обращением фаз, эту искаженную аналогию мы получили только в связи с тем, что скорости звука для чистых компонентов мало разнятся друг от друга — $\Delta v \sim 20$ м/сек. При достаточно больших значениях Δv

мы не сможем получить даже этого результата, а, вероятно, получим, кривую напоминающую ту, которая получена в настоящей работе для плотности (замкнутая кривая рис. 3).

Приведенные соображения созвучны развиваемой проф. В. К. Семенченко [6] теории фазовых переходов второго рода, основанной на анализе общности законов изменения ряда параметров при различных фазовых переходах и в особенности на роли флюктуаций.

Дальнейшие опыты решат вопрос о справедливости наших соображений.

Перейдем теперь к сравнению наших данных с результатами измерений в растворах, произведенными другими авторами. Здесь надо отметить, что те немногочисленные измерения, которые были проведены до сих пор (речь будет идти только о растворах неэлектролитов), касались или области абсолютного смешения бинарных расслаивающихся систем или просто абсолютно смешивающихся пар жидкостей. Полученные здесь результаты [7] весьма разнообразны и не дают пока возможности сделать каких-либо существенных выводов. Наши измерения в этом направлении также не проясняют картины, а пока только увеличивают многообразие кривых зависимости v, ρ и β от температуры и концентрации; остается совершенно неясным, от каких свойств и соответствующих им параметров раствора и чистых компонентов зависят v, ρ, β и каков характер этой зависимости. Объясняется это отсутствием сколько-нибудь удовлетворительной теории жидкого состояния и большой сложностью разбираемого явления. Преимущественный характер взаимодействия разнородных молекул и связанное с этим образование различного рода соединений — явления, несомненно, имеющие здесь место и обуславливающие основные свойства растворов. Знание этого преимущественного характера взаимодействий сильно продвинуло бы наши знания о растворах, как, например, в случае водных растворов электролитов, и дало бы руководящую идею для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Однако общеприменимых методов определения взаимодействий между молекулами в растворе до настоящего времени не существует; не вполне выяснен физически сам процесс растворения, а потому работы в этой области носят пока поисковый характер.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение плотности бинарной смеси CH_3OH — C_6H_{14} с верхней критической температурой смешения в интервале 18—46°, включая критическую область, в зависимости от концентрации. По этим данным, а также по данным измерений скорости звука [1] подсчитана сжимаемость системы.

2. На основании полученных результатов, а также данных, имеющихся в литературе, обсужден вопрос о характере аналогии критического состояния системы жидкость — пар и бинарной смеси с верхней критической температурой смешения. Показана роль термодинамического и флюктуационного факторов в критической области обеих систем. С этой точки зрения становятся понятными наблюдаемые различия хода изменения исследованных параметров в критической области бинарной смеси и системы жидкость — пар. Отсутствие единой точки зрения на природу жидкого состояния не дает пока возможности провести количественный анализ полученных результатов и заставляет ограничиться лишь качественными выводами.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 7.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Б. А., Предводителев А. А., Журн. физ. химии, 28, 906, 1954.
2. Кудрявцев Б. Б., Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, ГТТИ, 1952.
3. Ноздрев В. Ф., Вестник МГУ, серия физ.-мат. и естеств. наук, 8, № 12, 21, 1952.
4. Смирнов Б. А., Диссертация МГУ, 1952.
5. Schneider, Canad. Journ. of Chem., 29, 243, 1951.
6. Семенченко В. К., Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947; Вестник МГУ, № 11, 103, 1948.
7. Михайлов И. Г., ДАН, 31, 324, 1941; ДАН, 31, 551, 1941; Вестник ЛГУ, 3, 5, 1947.

ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро

Аналогия между веществами в газообразном и растворенном состояниях позволяет применять для описания разбавленных растворов уравнения состояния идеальных газов, а для концентрированных—уравнения более сложного вида [1].

В настоящей статье рассматривается вопрос об уравнении состояния двухкомпонентных водных растворов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса в применении к двухкомпонентным растворам, запишется следующим образом:

$$q = \frac{RT}{V - B} - \frac{A}{V^2}. \tag{1}$$

В уравнении (1) под величиной V следует понимать объем раствора, в котором находится моль (или *г*-ион) растворенного вещества, A—коэффициент, характеризующий внутреннее давление в растворе $\frac{A}{V^2}$, B—коэффициент, пропорциональный собственному объему моля (или *г*-иона) растворенного вещества, q—осмотическое давление раствора.

Согласно Вант-Гоффу, осмотическое давление раствора связано с давлением насыщенных паров растворителя над раствором.

Эта зависимость может быть представлена следующим образом:

1) приближенное значение (для области низких концентраций):

$$q = k_1(p_0 - \pi); \tag{2}$$

2) точное значение (для широкой области концентраций):

$$q = k_2 \lg \frac{p_0}{\pi} = -k_2 \lg a_0, \tag{3}$$

где p_0 и π—соответственно давления насыщенных паров над чистым растворителем и над раствором, $a_0 = \frac{\pi}{p_0}$ — относительная активность растворителя в растворе; k_1 и k_2—изотермические коэффициенты.

Исключив из уравнения (1) величину осмотического давления q при помощи уравнений (2) и (3), получим:

$$k_1 (p_0 - \pi) = \frac{RT}{V - B} - \frac{A}{V^2}, \tag{4}$$

$$-k_2 \lg a_0 = \frac{RT}{V - B} - \frac{A}{V^2}, \tag{5}$$

Заменив в уравнениях (4) и (5) объем раствора V концентрацией c, выраженной в молях (или *г*-ионах) растворенного вещества на литр раствора (молярная концентрация), получим:

$$p_0 - \pi = \frac{RTc}{k_1 (1 - Bc)} - \frac{Ac^2}{k_1}, \tag{6}$$

$$-\lg a_0 = \frac{RTc}{k_2 (1 - Bc)} - \frac{Ac^2}{k_2}. \tag{7}$$

Проанализируем уравнения (6) и (7) для случая изотерм.

а) Пренебрегаем первой поправкой Ван-дер-Ваальса, т. е. принимаем $A = 0$. Этот случай соответствует уравнению состояния со вторым вириальным коэффициентом.

1) Из уравнения (6) следует:

$$\frac{c}{p_0 - \pi} = \frac{k_1}{RT} - \frac{k_1 B}{RT} c, \tag{8}$$

т. е. отношение молярной концентрации раствора к понижению давления насыщенного пара растворителя над раствором изменяется линейно с изменением молярной концентрации раствора.

Уравнение (8) по виду функции совпадает с ранее найденной нами [2] зависимостью, справедливой для широкого интервала концентраций различных двухкомпонентных водных растворов [3, 4]:

$$r = \frac{m}{p_0 - \pi} = r_0 + \rho m, \tag{9}$$

где r—введенный нами коэффициент Рауля, m—моляльная концентрация растворителя, r_0—экстраполированное значение коэффициента Рауля в область бесконечно разбавленных растворов, ρ—коэффициент, зависящий от природы двухкомпонентного раствора.

Очевидно, при низких концентрациях раствора, когда величины c и m близки между собой, коэффициенты r_0 и ρ, как это видно из сопоставления уравнений (8) и (9), стремятся к следующим пределам:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{m \to 0} r = r_0 = \frac{k_1}{RT} \\ &\lim_{m \to 0} \frac{r - r_0}{m} = \rho = -\frac{k_1 B}{RT}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

2) Из уравнения (7) следует:

$$\frac{c}{\lg a_0} = \text{const} + \text{const} \cdot c, \tag{11}$$

т. е. отношение молярной концентрации раствора к логарифму активности растворителя изменяется линейно с изменением молярной концентрации раствора.

б) Пренебрегаем второй поправкой Ван-дер-Ваальса, т. е. принимаем $B = 0$.

1) Из уравнения (6) следует:

$$\frac{p_0 - \pi}{c} = \text{const} + \text{const}\, c, \tag{12}$$

т. е. отношение понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором к молярной концентрации раствора изменяется линейно с изменением молярной концентрации раствора.

Разделив обе части уравнения (12) на p_0, получим:

$$1 - a_0 = \text{const} \cdot c + \text{const} \cdot c^2. \tag{13}$$

Справедливость уравнения (13) подтверждается расчетом А. Б. Здановского [5].

2) Из уравнения (7) следует:

$$\frac{\lg a_0}{c} = \text{const} + \text{const}\, c, \tag{14}$$

т. е. отношение логарифма активности растворителя в растворе к молярной концентрации раствора изменяется линейно с изменением молярной концентрации раствора.

Как показали и наши расчеты, уравнение (14) в ряде случаев дает хорошее согласие с экспериментальными данными.

в) Пренебрегаем обеими поправками Ван-дер-Ваальса, т. е. $A = 0$ и $B = 0$.

Из уравнений (6) и (7) следует:

$$p_0 - \pi = \text{const} \cdot c, \tag{15}$$

$$\lg a_0 = \text{const}\, c, \tag{16}$$

т. е. как понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, так и активность растворителя в растворе пропорциональны молярной концентрации раствора, что и подтверждается для случая очень разбавленных растворов.

Проанализируем значение коэффициента пропорциональности k_1 в уравнении (6).

Как известно, коэффициент k_1 в уравнении (2) равен:

$$k_1 = \frac{1000\, RTd}{p_0 M_0}, \tag{17}$$

где M_0—молекулярный вес паров растворителя (воды), p_0—давление насыщенного пара над чистым растворителем, d — удельный вес раствора, T—абсолютная температура, R—газовая постоянная.

Так как, по Вант-Гоффу [6]:

$$p_0 = \exp\left(\frac{A_0}{T} + B_0\right), \tag{18}$$

то из уравнений (17) и (18) следует:

$$\lg \frac{k_1}{T} = \text{const} + \lg d + \frac{\text{const}}{T}. \tag{19}$$

Так как уд. вес водных растворов изменяется в небольших пределах, положив, что в первом приближении $\lg d = \text{const}$, из уравнения (19) найдем:

$$\lg \frac{k_1}{T} = \text{const}' + \frac{\text{const}}{T}, \tag{20}$$

т. е. логарифм отношения коэффициента k_1 к абсолютной температуре в первом приближении изменяется линейно в зависимости от обратного значения абсолютной температуры.

Это следствие будет тем более справедливым, чем меньше изменение удельного веса для рассматриваемого интервала концентраций.

Коэффициент B в уравнениях (4) и (5) пропорционален собственному объему моля (или *г*-иона) растворенного вещества.

Если при температуре раствора: φ—объем моля (или *г*-иона) растворяемого вещества, V_0 и V—соответственно объемы растворителя и раствора, то для реальных растворов

$$\frac{\varphi}{V - V_0} \gtrsim 1. \tag{21}$$

Это говорит о том, что для растворов можно в первом приближении допустить:

$$B \approx \varphi = \frac{M}{1000\, D\nu}, \tag{22}$$

т. е. принять, что коэффициент B равен объему, занимаемому молем (или $г$-ионом) растворяемого вещества при температуре раствора.

В уравнении (22) величины обозначают: M — молекулярный вес растворяемого вещества, D—его уд. вес при температуре раствора (в твердом или жидком состоянии, в зависимости от величины его температуры плавления), ν — число ионов в моле.

Коэффициент B может быть найден и другим путем

Из уравнения (10) следует:

$$B = -\frac{\rho}{r_0}, \tag{23}$$

т. е. соотношение коэффициентов ρ и r_0 в уравнении (9) равно поправке на объем, занимаемый молем (или $г$-ионом) растворенного вещества в растворе.

Так как величины r_0 и ρ в уравнении (9) находятся из экспериментальных данных, соотношение (23) позволяет судить о наиболее вероятном значении коэффициента B.

Коэффициент A характеризует внутреннее давление раствора и соответствует коэффициенту a в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Для газов отношение коэффициентов a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса, как известно, равняется:

$$\frac{a}{b} = \frac{27}{8} RT_{кр} = 0{,}277\, T_{кр}, \tag{24}$$

где $T_{кр}$ — критическая температура газа, а R — газовая постоянная, равная 0,08204 л·атм/град·моль.

Так как $b > 0$, то из уравнения следует, что и $a > 0$.

Необходимо, однако, отметить, что зависимость, представленная уравнением (24), для газов соблюдается лишь качественно.

В соответствии с уравнением (24) примем, что аналогичная функция должна существовать и между величинами A и B, определяющими природу двухкомпонентного раствора, т. е.

$$\frac{A}{B} = \alpha\, T_{кр}, \tag{25}$$

откуда

$$\alpha = \frac{A}{BT_{кр}}. \tag{26}$$

Под величиной α в уравнении (25) будем понимать коэффициент, соответствующий постоянной 0,277 в уравнении (24). Для растворов коэффициент α будет, очевидно, иметь другое численное значение.

Под величиной $T_{кр}$ в уравнении (25) будем понимать ту температуру, начиная с которой двухкомпонентная система, растворяемое вещество—растворитель, существует как двухфазная система раствор — пар при любых соотношениях компонентов.

В качестве примеров, иллюстрирующих справедливость рассмотренных выше теоретических соображений и выводов, следующих из применения уравнения Ван-дер-Ваальса к двухкомпонентным растворам, приведены данные для систем: $C_{12}H_{22}O_{11}$ — H_2O при 20°; $NaCl$ — H_2O при 20, 50 и 100° и $MgCl_2$ — H_2O при 0,25 и 100°.

Цифровые величины взяты из справочника Технической энциклопедии и [7].

Расчеты проводились следующим образом.

Коэффициент B вычислялся по формуле (22) и был принят постоянным при разных температурах:

Вещество	M	ν	D	$B\left(\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}\right)$
$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	1	1,588	0,2154
NaCl	58,46	2	2,163	0,0135
$MgCl_2$	95,23	3	2,325	0,0137

Концентрация раствора c вычислялась в г-ионах растворенного вещества на литр раствора и в расчетах принималась обратная ей величина V.

Давление насыщенных паров воды над раствором π и над чистой водой P_0 бралось в мм рт. ст.

Активность растворителя в растворе была принята относительная.

Величины k и A вычислялись из экспериментальных данных методом средних.

Для каждой изотермы составлялись уравнения (4) и (5) по числу известных данных. Уравнения разбивались на две равные или почти равные группы, суммировались и затем решались относительно k и A.

Найденные, таким образом, значения величин k и A приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение величин k, A и B в уравнениях (4) и (5) для двухкомпонентных растворов $C_{12}H_{22}O_{11}-H_2O$, $NaCl-H_2O$ и $MgCl_2-H_2O$

Растворяемое вещество	B	t°C	Уравнение (4)		Уравнение (5)	
			k_1	$-A_1$	k_2	$-A_2$
$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,2154	20	118,36	21,750	3925,1	13,132
NaCl	0,0135	20	90,77	0,68588	4197,2	1,6664
NaCl	0,0135	50	18,24	0,60857	4088,7	1,2862
NaCl	0,0135	100	2,350	0,33515	4241,3	0,93851
$MgCl_2$	0,0137	0	387,61	3,809	7950,2	14,237
$MgCl_2$	0,0137	25	72,31	3,508	13807,0	26,263
$MgCl_2$	0,0137	100	2,687	3,113	19597,3	33,133

Затем вычислялись значения насыщенного пара над двухкомпонентными водными растворами по их концентрации: из уравнения (4) находились величины $P_0-\pi$ и π, из уравнения (5)—величины $\lg a_0$, a_0 и π.

Результаты вычислений сведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим результаты вычислений давления насыщенных паров над рассмотренными двухкомпонентными водными растворами.

а) Значения $p_0-\pi$, π и a_0.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, приводит к следующим основным выводам.

Согласие между опытными и расчетными данными для величин $p_0-\pi$ и π, вычисленными из уравнения (4), и для a_0 и π, найденными из уравнения (5), достаточно удовлетворительное, что говорит о том, что уравнения (4) и (5) правильно описывают существо явления в широких пределах концентраций и температур.

Таблица 2

Вычисление давления насыщенных паров над двухкомпонентными растворами $C_{12}H_{22}O_{11} — H_2O$, $NaCl — H_2O$ и $MgCl_2 — H_2O$ по уравнениям (4) и (5)

t°C	c $\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$	Фактические данные			Вычислено			
					уравн. (4)		уравн. (5)	
		π мм Hg	$p_0 - \pi$ мм Hg	a_0	$p_0 - \pi$ мм Hg	π мм Hg	a_0	π мм Hg
				$C_{12}H_{22}O_{11} — H_2O$				
20	0,0978	17,51	0,03	0,9983	0,02	17,52	0,9985	17,51
	0,3679	17,41	0,13	0,9926	0,11	17,43	0,9933	17,42
	0,8240	17,21	0,33	0,9812	0,33	17,21	0,9808	17,20
	1,4015	16,81	0,73	0,9584	0,77	16,77	0,9575	16,79
	1,8257	16,37	1,17	0,9333	1,22	16,32	0,9341	16,38
	2,1520	15,89	1,65	0,9059	1,67	15,87	0,9118	15,99
	2,4078	15,39	2,15	0,8774	2,07	15,47	0,8919	15,64
				$NaCl — H_2O$				
20	1,769	17,0	0,5	0,9714	0,5	17,0	0,9736	17,1
	3,663	16,4	1,1	0,9371	1,1	16,4	0,9389	16,5
	5,688	15,7	1,8	0,8971	1,9	15,6	0,8951	15,7
	7,854	14,8	2,7	0,8457	2,8	14,7	0,8417	14,8
	10,168	13,6	3,9	0,7771	3,9	13,6	0,7788	13,7
	10,826	13,2	4,3	0,7543	4,2	13,3	0,7601	13,3
50	1,749	89,7	2,8	0,9697	2,7	89,8	0,9715	89,9
	3,618	86,4	6,1	0,9341	6,0	86,5	0,9359	86,6
	5,615	82,8	9,7	0,8951	9,9	82,6	0,8927	82,6
	7,748	78,1	14,4	0,8443	14,5	78,0	0,8415	77,9
	10,026	72,2	20,3	0,7805	20,1	72,4	0,7820	72,4
	10,936	68,5	24,0	0,7405	22,6	69,9	0,7572	70,1
100	1,698	736	24	0,9684	23,0	737,0	0,9701	737,3
	3,516	710	50	0,9342	49,8	710,2	0,9346	710,3
	5,460	680	80	0,8947	81,0	679,0	0,8931	678,8
	7,538	643	117	0,8461	117,3	642,7	0,8451	642,3
	9,765	599	161	0,7882	160,0	600,0	0,7903	600,6
	11,295	561,5	198,5	0,7388	191,8	568,2	0,7510	570,7
				$MgCl_2 — H_2O$				
0	1,561	4,45	0,13	0,9716	0,11	4,47	0,9798	4,49
	3,087	4,29	0,29	0,9367	0,29	4,29	0,9552	4,37
	6,018	3,80	0,78	0,8297	0,73	3,85	0,8254	3,78
	8,776	3,16	1,42	0,6900	1,33	3,25	0,6823	3,12
	11,350	2,44	2,14	0,5328	2,04	2,54	0,5145	2,36
	13,734	1,73	2,85	0,3777	2,83	1,75	0,4116	1,89
25	0,2986	23,65	0,11	0,9954	0,10	23,66	0,9984	23,72
	4,054	21,59	2,17	0,9087	2,25	21,51	0,9142	21,72
	8,329	17,14	6,62	0,7213	6,54	17,22	0,7098	16.86
	11,974	12,04	11,72	0,5068	11,80	11,96	0,5027	11,94
	14,857	7,83	15,93	0,3296	17,01	6,75	0,3517	8,36
100	1,498	741,9	18,1	0,9762	20,0	740	0,9859	749,3
	2,967	718,5	41,5	0,9454	45,4	714,6	0,9556	726,3
	5,803	652	108	0,8579	110,8	649,2	0,8575	651,7
	8,471	561	199	0,7382	192,3	567,7	0,7307	555,3
	10,999	460	300	0,6053	287,6	472,4	0,5960	453,0
	13,555	358	402	0,4711	402,3	357,7	0,4607	350,1
	15,606	264	496	0,3474	508	252	0,3608	274,2
	17,734	186	574	0,2447	631	129	0,2702	205,4

Наибольшие расхождения имеют место для двухкомпонентных растворов $NaCl - H_2O$ и $MgCl_2 - H_2O$ лишь при 100°, что отчасти можно объяснить недостаточной точностью экспериментальных наблюдений.

б) Значения k_1.

Таблица 3

Значения коэффициента k_1 в уравнении (4) для двухкомпонентных растворов $C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$, $NaCl - H_2O$ и $MgCl_2 - H_2O$

Растворенное вещество	t°C	Теоретическое значение: миним. k_1'	максимальн. d''	максимальн. k_1''	среднее $\overline{d}$	среднее $\overline{k_1}$	факт. k_1	$\frac{k_1}{\overline{k_1}}$	теория $\lg \frac{k_1}{T}$	факт. $\lg \frac{k_1}{T}$
$C_{12}H_{22}O_{11}$	20	76,101	1,305	99,31	1,15	87,52	118,36	1,352	—0,5248	—0,3937
NaCl . .	20	76,101	1,200	91,32	1,10	83,71	90,77	1,084	—0,5441	—0,5090
NaCl . .	50	15,90	1,187	18,87	1,09	17,33	18,24	1,053	—1,2705	—1,2482
NaCl . .	100	2,235	1,167	2,608	1,08	2,414	2,350	0,934	—2,1890	—2,2006
$MgCl_2$.	0	271,56	1,308	355,20	1,16	315,0	387,6	1,230	0,0621	0,1522
$MgCl_2$.	25	57,114	1,323	75,56	1,17	66,82	72,31	1,082	—0,6513	—0,6170
$MgCl_2$.	100	2,235	1,367	3,055	1.18	2,637	2,687	1,019	—2,1506	—2,1425

В табл. 3 приведены теоретические величины коэффициента k_1, вычисленные по уравнению (17) для трех значений удельного веса растворов: минимального $d' = 1$, максимального d'' — для насыщенного раствора и среднего $\overline{d} = \frac{d' + d''}{2}$.

Из табл. 3 следует, что отношение $\frac{k_1}{\overline{k_1}}$ несколько отличается от единицы, но приближается к ней по мере повышения температуры.

в) Значения α.

Рассмотрим значения коэффициента α в уравнении (26) только для двухкомпонентного раствора $C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$ по той причине, что для данного случая температура $T_{кр}$ может быть легко вычислена.

Температура плавления сахарозы равна 186°. Очевидно, при этой температуре сахароза начинает смешиваться с водой при любых соотношениях компонентов. Поэтому для этой системы можно принять:

$$T_{кр} = 186 + 273 = 459°K.$$

Подставив в уравнение (26) численные значения коэффициентов A и B из табл. 1, получим:

$$\alpha = -\frac{21,750}{0,2154 \cdot 459} = -0,220.$$

Данный расчет показывает, что абсолютная величина коэффициента α для системы $C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$ удовлетворительно согласуется с теоретическим значением коэффициента α для газов, равным 0,277.

Отрицательный знак у коэффициента α говорит о том, что направления внутреннего давления в растворах и газах взаимно противоположны.

Совпадение значений для давления насыщенных паров растворителя над раствором вычисленных и экспериментальных, численных значений теоретических и опытных для коэффициентов, входящих в уравнения, равно как и изменения этих коэффициентов с температурой, убедительно говорят в пользу того, что уравнение Ван-дер-Ваальса правильно описывает состояние двухкомпонентных растворов.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о приложимости уравнения Ван-дер-Ваальса к двумкомпонентным водным растворам в широком диапазоне температур и концентраций.

2. Проанализировано значение отдельных коэффициентов в уравнении Ван-дер-Ваальса применительно к двухкомпонентным водным растворам.

3. Приведены расчетные данные для двухкомпонентных растворов $C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$, $NaCl - H_2O$ и $MgCl_2 - H_2O$, которые подтверждают возможность применения уравнения Ван-дер-Ваальса к двухкомпонентным водным растворам.

4. Показано, что ряд ранее предложенных эмпирических зависимостей может быть теоретически обоснован, исходя из уравнения состояния для растворов.

Поступила
7.XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Тейлор, Физическая химия, т. 1, стр. 386, Ленинград, 1935.
2. Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро, ЖОХ, 21, 52, 1951; 22, 737, 1952.
3. Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро, ДАН, 91, 573, 1953.
4. Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро, ЖФХ, 27, 968, 1953.
5. А. Б. Здановский, Закономерности в изменениях свойств смешанных растворов, Изд. АН СССР, 1936.
6. Я. Г. Вант-Гофф, Океанические соляные отложения, Ленинград, 1936, стр. 122.
7. Соликамские карналлиты. Сборник статей, 1935, стр. 57, 185.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ОБОБЩЕННОГО ПРАВИЛА «ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ»

Л. С. Палатник и В. М. Конторович

В настоящей статье дается применение обобщенного правила «центра тяжести» [1] для решения ряда задач физико-химического анализа [2,3]. Рассмотрены процессы кристаллизации произвольной вариантности в n-компонентных системах с образованием химических соединений и твердых растворов. Основным результатом работы является изучение возможного исхода нонвариантного процесса в n-компонентной системе в зависимости от соотношения концентраций компонентов в исходном растворе.

1. Вывод основного соотношения между приращениями масс

Рассмотрим n-компонентную систему, в которой находятся между собой в равновесии $\varkappa+1$ фаз. При $p=\text{const}$ из правила фаз Гиббса следует, что $0 \leqslant \varkappa \leqslant n$.

Состав каждой фазы n-компонентной системы можно задать точкой (или вектором) в n-мерном пространстве. Выберем в качестве базиса ортонормированные векторы чистых компонентов

$$A_i(\underbrace{00\ldots0}_{i-1}10\ldots0).$$

Тогда состав некоторой фазы B_j задается точкой (или вектором)

$$B_j(x_{1j}, x_{2j}, \ldots, x_{nj}),$$

где x_{ij} — концентрация i-го компонента в j-й фазе.

Так как $\sum\limits_{i=1}^{n} x_{ij}=1$ для любого j, то концы векторов, соответствующих фазам (в том числе и чистым компонентам), лежат в $n-1$-мерной гиперплоскости, отсекающей единичные отрезки на осях координат. Так как $x_{ij} \geqslant 0$, то мы имеем дело не со всей гиперплоскостью, а лишь с той ее частью, которая находится в первом гипероктанте.

Пусть m_L — масса рассматриваемой системы, а B_L — ее состав, который мы будем называть исходным составом. При некоторой температуре наша система состоит из $\varkappa+1$-фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Запишем закон сохранения массы для каждого компонента:

$$\sum_{j=1}^{\varkappa+1} m_j x_{ij} = m_L x_{iL} \quad i=1,2,\ldots n. \tag{1.1}$$

или в векторной форме

$$\sum_{j=1}^{\varkappa+1} m_j B_j = m_L B_L. \tag{1.2}$$

Суммируя все уравнения системы (1.1), получаем очевидное соотношение

$$\sum_{j=1}^{\varkappa+1} m_j = m_L. \tag{1.3}$$

Если B_L задает исходный состав всей системы, а m_L — ее масса, то m_j совпадают с массами фаз и могут быть только положительными. Если же B_L задает исходный состав некоторой части n-компонентной системы, а m_L — масса этой части, то m_j имеют смысл приращений масс и могут быть как положительными, так и отрицательными.

Как известно из механики, уравнения (1.1) при условии (1.3) определяют центр тяжести B_L системы точечных масс m_j, помещенных в точках B_j.

Для вариантных процессов ($\varkappa < n$) число неизвестных в (1.1) меньше или равно числу уравнений, если (1.1) рассматривать как систему для нахождения $\frac{m_j}{m_L}$. Первые $\varkappa + 1$ уравнения дают проекцию на $\varkappa + 1$-мерную координатную гиперплоскость, натянутую на $\varkappa + 1$ первых координатных векторов $A_1, A_2, \ldots A_{\varkappa+1}$. Другие комбинации по $\varkappa + 1$ уравнению в каждой — проекции на остальные координатные гиперплоскости размерности $\varkappa + 1$. Число таких возможных проекций $c_n^{\varkappa+1}$.

Решение системы (1.1) имеет вид

$$\frac{m_k}{m_L} = \frac{\Delta_k^{(1)}}{\Delta_L^{(1)}} = \frac{\Delta_k^{(2)}}{\Delta_L^{(2)}} = \ldots = \frac{\Delta_k\left(c_n^{\varkappa+1}\right)}{\Delta_L\left(c_n^{\varkappa+1}\right)}, \tag{1.4}$$

где

$$\Delta_k^{(1)} = \begin{vmatrix} x_{11} \ldots & x_{1,k-1} & x_{1L} & x_{1,k+1} & \ldots x_{1,\varkappa+1} \\ x_{21} \ldots & x_{2,k-1} & x_{2L} & x_{2,k+1} & \ldots x_{2,\varkappa+1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{\varkappa+1,1} \ldots & x_{\varkappa+1,k-1} & x_{\varkappa+1,L} & x_{\varkappa+1,k+1} & \ldots x_{\varkappa+1,\varkappa+1} \end{vmatrix}$$

$$\Delta_L^{(1)} = \begin{vmatrix} x_{11} \ldots & x_{1,\varkappa+1} \\ \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots \\ x_{\varkappa+1,1} \ldots & x_{\varkappa+1,\varkappa+1} \end{vmatrix} \quad \text{и т. д.}$$

Пусть векторы B_j, где $j = 1, 2 \ldots \varkappa + 1$ — линейно независимы.

Тогда найдутся $\Delta_L^{(s)} \neq 0$.

Будем считать, что $\Delta_L^{(1)} = \Delta_L \neq 0$.

Вместо системы (1.1) можно рассматривать систему, в которой одно из уравнений заменено уравнением (1.3). Ее решение имеет вид

$$\frac{m_k}{m_L} = \frac{\Delta_k'}{\Delta_L'}. \tag{1.5}$$

Таким образом, мы ортогонально проектируем нашу гиперплоскость $n - 1$ измерения на $\varkappa + 1$-мерные координатные гиперплоскости. Детерминант $\Delta_L^{(s)}$ равен ориентированному объему $\varkappa + 1$-мерного гиперпараллелепипеда, построенного на проекциях векторов B_j на s-ую координатную гиперплоскость [4].

Преобразуем выражение Δ_L':

$$\Delta_L' = \begin{vmatrix} x_{11} \ldots x_{1,\varkappa+1} \\ \ldots \\ \ldots \\ x_{\varkappa,1} \ldots x_{\varkappa,\varkappa+1} \\ 1 \ldots 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_{11} - x_{1,\varkappa+1} \ldots x_{1\varkappa} - x_{1,\varkappa+1} \\ \ldots \\ \ldots \\ x_{\varkappa 1} - x_{\varkappa,\varkappa+1} \ldots x_{\varkappa\varkappa} - x_{\varkappa,\varkappa+1} \end{vmatrix}$$

Отсюда следует, что Δ_L' есть ориентированный объем $\varkappa$-мерного гиперпараллелепипеда, построенного на проекциях векторов $B_j - B_{\varkappa+1}$, $j = 1, 2 \ldots \varkappa$. Следовательно, Δ_L' пропорционален объему симплекса с вершинами в проекциях фигуративных точек фаз.

Окончательно запишем основное соотношение в виде

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_{\varkappa+1} : m_L = \Delta_1 : \Delta_2 : \ldots : \Delta_{\varkappa+1} : \Delta_L \tag{1.6}$$

или

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_{\varkappa+1} : m_L = \frac{\Delta_1}{\Delta_L} : \frac{\Delta_2}{\Delta_L} : \ldots : \frac{\Delta_{\varkappa+1}}{\Delta_L} : 1 \tag{1.7}$$

2. Вариантные и нонвариантные процессы

Если процесс нонвариантный, то $\varkappa = n$ и система уравнений (1.1) оказывается неопределенной: n-уравнений с $n+1$ неизвестным. Неопределенность решения выражает тот факт, что мы не можем указать, исходя из закона сохранения массы и знания состава всех фаз, какая доля фазы, находящейся в нонвариантном равновесии со всеми остальными, уже претерпела превращение.

Перенесем члены, соответствующие интересующей нас фазе (назовем ее фазой, отвечающей нонвариантной точке), в правую часть, которая будет иметь вид

$$x_{iL} - \frac{m_{n+1}}{m_L} x_{i,\, n+1}. \tag{2.1}$$

Для однозначного решения задачи должно быть известно $\frac{m_{n+1}}{m_L}$.

В случае нонвариантного процесса, когда состав каждой фазы не меняется в течение всего процесса, мы можем рассмотреть превращение фазы, отвечающей нонвариантной точке [1].

Обозначим $B_{n+1} = B_N = N$.

Закон сохранения массы запишем в виде:

$$\sum_{j=1}^{n} m_j x_{ij} = m_N \cdot x_{iN},$$

где m_N — масса B_N, претерпевшая превращение, а m_j — приращения массы B_j, которые могут быть как положительными, так и отрицательными. Последнее соответствует инконгруэнтному превращению фазы B_N.

Решение системы уравнений единственно и имеет вид [1]

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_n : m_N = \frac{\Delta_1}{\Delta_N} : \frac{\Delta_2}{\Delta_N} : \ldots : \frac{\Delta_n}{\Delta_N} : 1, \tag{2.2}$$

$$\text{где } \Delta_j = \begin{vmatrix} x_{11} \ldots x_{1,\,k-1} x_{1N} x_{1,\,k+1} \ldots x_{1n} \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ x_{n1} \ldots x_{n,\,k-1} x_{nN} x_{n,\,k+1} \ldots x_{nn} \end{vmatrix}$$

$$\Delta_N = \begin{vmatrix} x_{11} \ldots x_{1n} \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ x_{n1} \ldots x_{nn} \end{vmatrix}$$

Легко видеть, что для нонвариантного процесса $\Delta_L = \Delta_N$.

В случае вариантных систем особую роль играют условия совмест-

ности системы (1.1), т. е. равенство рангов матрицы I, составленной из коэффициентов однородных уравнений, и расширенной матрицы II.

$$
(2.3)\qquad
\mathrm{I}\begin{pmatrix} x_{11}\,\ldots & x_{1,\,\varkappa+1} \\ x_{21}\,\ldots & x_{2,\,\varkappa+1} \\ \ldots & \\ x_{\varkappa+1,\,1}\,\ldots & x_{\varkappa+1,\,\varkappa+1} \\ \ldots & \\ x_{n1}\,\ldots & x_{n,\,\varkappa+1} \end{pmatrix}
\mathrm{II}\begin{pmatrix} x_{11}\,\ldots & x_{1,\,\varkappa+1}x_{1L} \\ x_{21}\,\ldots & x_{2,\,\varkappa+1}x_{2L} \\ \ldots & \\ x_{\varkappa+1,1}\,\ldots & x_{\varkappa+1,\varkappa+1}x_{\varkappa+1,L} \\ \ldots & \\ x_{n1}\,\ldots & x_{n,\,\varkappa+1}x_{nL} \end{pmatrix}
$$

Если система вариантна, то фигуративные точки фаз расположены в некотором подпространстве $n-1$-мерной гиперплоскости. Условие совместности требует, чтобы фигуративная точка B_L также лежала в этом подпространстве. Например, если в равновесии две фазы, то B_L должна лежать на прямой, проходящей через фигуративные точки этих фаз, и т. д.

3. Процесс кристаллизации с выделением чистых компонентов

Рассмотрим k-ю кристаллизацию, соответствующую одновременному выделению k-твердых фаз. Состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с k-твердыми компонентами, обозначим $x_{i,\,k+1}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$.

Обратимся прежде всего к условиям совместности. Матрицы I и II имеют вид

$$
\mathrm{I}\begin{pmatrix} 1\,0\,.\,.\,0 & x_{1,\,k+1} \\ 0\,1\,.\,.\,0 & x_{2,\,k+1} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ 0\,0\,.\,.\,1 & x_{k,\,k+1} \\ 0\,0\,.\,.\,0 & x_{k+1,\,k+1} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ 0\,0\,.\,.\,0 & x_{n,\,k+1} \end{pmatrix}
\mathrm{II}\begin{pmatrix} 1\,0\,.\,.\,0 & x_{1,\,k+1} & x_{1L} \\ 0\,1\,.\,.\,0 & x_{2,\,k+1} & x_{2L} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ 0\,0\,.\,.\,1 & x_{k,\,k+1} & x_{kL} \\ 0\,0\,.\,.\,0 & x_{k+1,\,k+1} & x_{k+1,\,L} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ 0\,0\,.\,.\,.\,0 & x_{n,\,k+1} & x_{nL} \end{pmatrix}
$$

Требование равенства рангов матриц I и II дает:

$$
\begin{vmatrix} x_{k+p,\,k+1} & x_{k+p,\,L} \\ x_{k+q,\,k+1} & x_{k+q,\,L} \end{vmatrix} = 0
$$

при любых p и q из $1, 2, \ldots, n-k$.

Отсюда следует, что

$$
(3.1)\qquad x_{iL} = \beta x_{i,\,k+1}, \quad i = k+1, k+2, \ldots, n.
$$

Это значит, что в жидкой фазе не меняется соотношение между не выделившимися из нее компонентами, которое было в исходной системе.

$$
\Delta_l^{(i)} = \begin{vmatrix} 1\,0\,.\,0 & x_{1L}\,\ldots & 0 & x_{1,\,k+1} \\ 0\,1\,.\,0 & x_{2L}\,\ldots & 0 & x_{2,\,k+1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0\,0\,.\,1 & x_{l-1,\,L}\,. & 0 & x_{l-1,\,k+1} \\ 0\,0\,.\,0 & x_{l,\,L}\,\ldots & 0 & x_{l,\,k+1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0\,0\,.\,0 & x_{k,\,L}\,\ldots & 1 & x_{k,\,k+1} \\ 0\,0\,.\,0 & x_{k+i,\,L}\,. & 0 & x_{k+i,\,k+1} \end{vmatrix} = x_{k+i,\,k+1}x_{l,\,L} - x_{k+i,\,L}x_{l,\,k+1}
$$

$$
\Delta_L^{(i)} = x_{k+i,\,k+1}.
$$

Пусть для некоторого $i: x_{k+i,\,k+1} \neq 0$.

Тогда $\dfrac{m_l}{m_L} = x_{l,\,L} - x_{l,\,k+1} \cdot \dfrac{x_{k+i,\,L}}{x_{k+i,\,k+1}}$

Используя (3.1), получим

$$\frac{m_l}{m_L} = x_{l,\,L} - \beta x_{l,\,k+1}.$$

Итак, если в процессе k-й кристаллизации жидкость содержит невыделившиеся компоненты, то

$$m_1 : m_2 : \ldots m_k : m_{\text{жидк}} : m_L = \tag{3.2}$$
$$= (x_{1L} - \beta x_{1,\,k+1}) : (x_{2L} - \beta x_{2,\,k+1}) : \ldots : (x_{kl} - \beta x_{k,\,k+1}) : \beta : 1.$$

Рассмотрим теперь процесс k-й кристаллизации с точки зрения превращения жидкой фазы. Пусть k-й кристаллизации предшествовала s-я кристаллизация. Это значит, что жидкую фазу мы должны считать находящейся в резервуаре вместе с s ранее кристаллизовавшимися компонентами. Некоторые из них могут начать вновь растворяться при k-й кристаллизации, что будет соответствовать отрицательным приращениям масс, т. е. инконгруэнтному процессу. Согласно (1.7):

$$m_1^k : \ldots : m_k^k : m_{\text{жидк}}^k : m_{\text{жидк}}^s = \tag{3.3}$$
$$= (x_{1,\,s+1} - \beta_k x_{1,\,k+1}) : \ldots : (x_{k,\,s+1} - \beta_k x_{k,\,k+1}) : \beta_k : 1.$$

$m_{\text{жидк}}^s$ и $m_{\text{жидк}}^k$ — массы жидкой фазы соответственно к концу s-й и k-й кристаллизации, m_i^k — приращение массы i-го компонента за время k-й кристаллизации.

4. Общий случай вариантного процесса

Рассмотрим равновесие a твердых растворов (или химических соединений) с жидкой фазой и $(n - k - a)$ чистыми компонентами, что соответствует k-вариантному процессу. В общем случае концентрации твердых растворов являются функциями температуры и положения фигуративной точки жидкой фазы, находящейся в равновесии.

Матрицы I и II имеют вид:

$$\begin{pmatrix} 1\,0\,.\,0\; x_1^{(1)} & \ldots\ldots\ldots & x_1^{(a)} & x_1 & x_{1L} \\ 0\,1\,.\,0\; x_2^{(1)} & \ldots\ldots\ldots & x_2^{(a)} & x_2 & x_{2L} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0\,0\,.\,1\; x_{n-k-a}^{(1)} & \ldots\ldots & x_{n-k-a}^{(a)} & x_{n-k-a} & x_{n-k-a,\,L} \\ 0\,0\,.\,0\; x_{n-k-a+1}^{(1)} & \ldots\ldots & x_{n-k-a+1}^{(a)} & x_{n-k-a+1} & x_{n-k-a+1,\,L} \\ \ldots & \ldots & \ldots & & \\ 0\,0\,.\,0\; x_n^{(1)} & \ldots\ldots\ldots & x_n^{(a)} & x_n & x_{nL} \end{pmatrix}$$

где $(x_1, \ldots, x_n)$ — жидкая фаза.

Условие совместности даст нам

$$\begin{vmatrix} x_{p_1}^{(1)} & \ldots x_{p_1}^{(a)} & x_{p_1} & x_{p_1,\,L} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{p_{a+2}}^{(1)} & \ldots x_{p_{a+2}}^{(a)} & x_{p_{a+2}} & x_{p_{a+2},\,L} \end{vmatrix} = 0 \tag{4.1}$$

при $p_j > n - k - a$.

Отсюда

$$x_{pL} = \sum_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_p^{(q)} + \beta x_p; \tag{4.2}$$

где $\alpha_q^{(a)}$ и β не зависят от p.

$$\alpha_q^{(a)} = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{p_1}^{(1)} & \ldots & x_{p_1}^{(q-1)} & x_{p_1, L} & x_{p_1}^{(q+1)} & \ldots & x_{p_1} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{p_{a+1}}^{(1)} & \ldots & x_{p_{a+1}}^{(q-1)} & x_{p_{a+1}, L} & x_{p_{a+1}}^{(q+1)} & \ldots & x_{p_{a+1}} \end{vmatrix}; \tag{4.3}$$

$$\beta = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{p_1}^{(1)} & \ldots & x_{p_1}^{(a)} & x_{p_1, L} \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ x_{p_{a+1}}^{(1)} & \ldots & x_{p_{a+1}}^{(a)} & x_{p_{a+1}, L} \end{vmatrix} \tag{4.4}$$

$$\Delta_L = \begin{vmatrix} x_{p_1}^{(1)} & \ldots & x_{p_1}^{(a)} & x_{p_1} \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ x_{p_{a+1}}^{(1)} & \ldots & x_{p_{a+1}}^{(a)} & x_{p_{a+1}} \end{vmatrix} \neq 0 \tag{4.5}$$

$$\frac{\Delta_i}{\Delta_L} = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{iL} & x_i^{(1)} & \ldots & x_i^{(a)} & x_i \\ x_{p_1, L} & x_{p_1}^{(1)} & \ldots & x_{p_1}^{(a)} & x_{p_1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x_{p_{a+1}, L} & x_{p_{a+1}}^{(1)} & \ldots & x_{p_{a+1}}^{(a)} & x_{p_{a+1}} \end{vmatrix} = \tag{4.6}$$

$$= x_{iL} - \sum_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_i^{(q)} - \beta x_i, \qquad i \leqslant n - k - a$$

Через m_{s_l} обозначим массу l-го твердого раствора (или химического соединения).

$$\frac{\Delta_{s_l}}{\Delta_L} = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{p_1}^{(1)} & \ldots & x_{p, L} & x_{p_1}^{(l+1)} & \ldots & x_{p_1} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \\ x_{p_{a+1}}^{(1)} & \ldots & x_{p_{a+1}, L} & x_{p_{a+1}}^{(l+1)} & \ldots & x_{p_{a+1}} \end{vmatrix} = \alpha_l^{(a)}. \tag{4.7}$$

$$\frac{\Delta_{\text{жидк}}}{\Delta_L} = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{p_1}^{(1)} & \ldots & x_{p_1, L} \\ \vdots & & \\ x_{p_{a+1}}^{(1)} & \ldots & x_{p_{a+1}, L} \end{vmatrix} = \beta \tag{4.8}$$

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_{n-k-a} : m_{s_1} : m_{s_2} : \ldots : m_{s_a} : m_{\text{ж}} : m_L = \tag{4.9}$$

$$= \left(x_{1L} - \sum_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_1^{(q)} + \beta x_1 \right) : \ldots : \alpha_1^{(a)} : \alpha_2^{(a)} : \ldots : \beta : 1.$$

Эта формула верна для любого вариантного процесса. В случае моновариантного процесса в качестве определения $\alpha_l^{(a)}$ и β следует принимать непосредственно формулы (4.7) и (4.8).

5. Общий случай нонвариантного процесса

Рассмотрим нонвариантный процесс с b-твердыми растворами (химическими соединениями), $(n - b)$ чистыми компонентами. Пусть $N(x_{1N}, \ldots, x_{nN})$ — состав нонвариантной точки*, а m_N — масса соответствующей ей фазы, которую для краткости мы будем называть просто жидкой фазой.

* В дальнейшем индекс N мы будем иногда опускать.

Согласно (2.2) получим:

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_{n-b} : m_{s_1} : \ldots : m_{s_b} : m_N =$$

(5.1) $$= \left(x_{1N} - \sum_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_1^{(q)}\right) : \ldots \alpha_1^{(b)} : \alpha_2^{(b)} : \ldots : 1$$

(5.2) $$\alpha_q^{(b)} = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{n-b+1}^{(1)} \ldots x_{n-b+1}^{(q-1)} x_{n-b+1,N} x_{n-b+1}^{(q+1)} \ldots x_{n-b+1}^{(b)} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_n^{(1)} \ldots x_n^{(q-1)} x_{nN} x_n^{(q+1)} \ldots x_n^{(b)} \end{vmatrix}$$

$$\Delta_L = \begin{vmatrix} x_{n-b+1}^{(1)}, \ldots x_{n-b+1}^{(b)} \\ \ldots\ldots\ldots \\ x_n^{(1)} \ldots x_n^{(b)} \end{vmatrix}$$

В единицах, где $m_L = 1$, получим

(5.3) $$m_1 : m_2 : \ldots : m_{s_1} : \ldots m_{s_b} : m_N : m_L =$$

$$= \beta\left(x_{1N} - \sum_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_1^{(q)}\right) : \ldots : \beta\alpha_1^{(b)} : \ldots : \beta : 1.$$

$\beta = \frac{m_N}{m_L}$ в конце процесса, предшествовавшего нонвариантному. Легко видеть, что при $b = 1$ мы находим из (5.1) соотношение

(5.4) $$m_1 : m_2 \ldots : m_s : m_N =$$

$$= \left(x_{1N} - \frac{x_{nN}}{x_n'} x_1'\right) : \ldots : \frac{x_{nN}}{x_n'} : 1,$$

полученное в работе [1] для случая нонвариантного процесса с образованием одного химического соединения.

Если соединение состоит из k-компонентов, например, $x_i' = 0$ при $i \leqslant n - k$, то (5.4) принимает вид

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_s : m_N =$$

$$= x_{1N} : x_{2N} : \ldots : x_{n-k,N}\left(x_{n-k+1,N} - \frac{x_{nN}}{x_n'} x_{n-k+1}'\right) : \ldots : \frac{x_{nN}}{x_n'} : 1.$$

Отсюда следует, что максимальная кратность инконгруэнтного процесса равна $k - 1$.

6. Возможный исход нонвариантного процесса

Рассмотрим теперь нонвариантный процесс с b-твердыми растворами (химическими соединениями), с точки зрения возможного исхода данного процесса.

Результат нонвариантного процесса в системе с заданным исходным составом L можно записать непосредственно в виде решения системы (1.1) при $\varkappa = n$ $\left(\text{считая, что задано } \frac{m_ж}{m_L}\right)$.

Однако искомое соотношение масс можно найти и следующим образом: найти соотношение масс в конце предшествовавшего нонвариантному вариантного процесса, а затем прибавить к массам соответствующих фаз приращения масс, связанные с нонвариантным превращением жидкой фазы (в единицах, где $m_L = 1$). Приращения масс могут быть и отрицательными. Как указывалось в § 3, это соответствует растворению ранее выпавших компонентов. Массы же фаз должны оставаться положительными. Обращение одной из них в нуль свидетельствует об исчезновении одной из фаз и, следовательно, об окончании нонвариантного процесса.

Допустим вначале, что масса жидкой фазы уменьшается.

Точка $L(x_{1L}, \ldots, x_{nL})$ характеризует заданный состав системы. Мы будем считать, что в нонвариантную точку нас приводит процесс k-вариантный. Тогда в конце нонвариантного процесса мы получим для соотношения масс, используя (4.9) и (5.2):

$$
\begin{aligned}
(6.1)\qquad & m_1 : m_2 : \ldots : m_{n-k-a} : \ldots : m_{n-b} : m_{s_1} \ldots : m_{sa} : m_{sb} \ldots : m_N : m_L = \\
& = \left(x_{1L} - \sum_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_1^{(q)} - \beta \sum_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_1^{(q)}\right) : \ldots : \\
& : \beta\left(x_{n-k-a+1} - \sum_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_{n-k-a+1}^{(q)}\right) : \ldots : \\
& : (\alpha_1^{(a)} + \beta\alpha_1^{(b)}) : \ldots : \beta\alpha_{a+1}^{b} : \ldots \beta\alpha_b^{(b)} : 0 : 1.
\end{aligned}
$$

Пусть при нонвариантном процессе имеются фазы, преобразующиеся инконгруэнтно. Тогда в (5.1), а значит и в (5.3), появляются отрицательные значения приращений масс. Данный нонвариантный процесс может закончиться не исчезновением жидкой фазы, как это предполагает формула (6.1), а исчезновением одной или сразу нескольких фаз — из тех, которые уже выделялись в k-вариантном процессе. При этом может исчезнуть и жидкая фаза. В этом случае верна формула (6.1), в ней появятся лишь дополнительно нули. Если же жидкая фаза в конце нонвариантного процесса не исчезнет, то в формуле (6,1) появятся отрицательные члены, что невозможно в предположении, что состав системы задается точкой L.

Если одновременно исчезнут все фазы, выделявшиеся при k-вариантном процессе, то нонвариантный процесс перейдет в $n-k+1$-вариантный. Действительно число фаз при k-вариантном процессе равно $n-k+1$, число фаз при нонвариантном процессе равно $n+1$. Отсюда получаем, что в равновесии останется k-фаз. Итак, максимальная вариантность процесса, который является продолжением нонвариантного, в свою очередь явившегося продолжением k-вариантного процесса, равна $n-k+1$.

Согласно (1.1) и (2.1) для нонвариантного процесса

$$
\begin{pmatrix}
1 \ldots 0 x_1^{(1)} & \ldots x_1^{(b)} & x_{1L} & -p\beta x_{1n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
0 \ldots 1 x_{n-b}^{(1)} & \ldots x_{n-b}^{(b)} & x_{n-b,L} & -p\beta x_{n-b,N} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
0 \ldots 0 x_n^{(1)} & \ldots x_n^{(b)} & x_{nL} & -p\beta x_{nN}
\end{pmatrix} \mathrm{II}
$$

p — неизрасходовавшаяся часть жидкой фазы,
q — израсходовавшаяся часть жидкой фазы

$$p + q = 1.$$

Через p_j обозначим неизрасходовавшуюся часть жидкой фазы, когда j-я фаза исчезает. $j = 1, 2, \ldots, n-a, s_1, s_2, \ldots, s_a$.

Если $p_j = 0$, то это значит, что одновременно исчезает и жидкая фаза.

Очевидно, что

$$(6.2)\qquad 0 \leqslant p\beta \leqslant 1,$$

откуда

$$(6.3)\qquad 0 \leqslant p \leqslant \frac{1}{\beta}, \quad \frac{\beta-1}{\beta} \leqslant q \leqslant 1.$$

При $p < 1$ масса жидкой фазы уменьшается при нонвариантном процессе; при $p > 1$ — увеличивается.

Напишем соотношение масс для системы с заданным исходным составом L к тому моменту нонвариантного процесса, когда масса находящейся в равновесии жидкой фазы в единицах $m_L = p\beta$.

При этом воспользуемся методом, изложенным в начале этого параграфа. Окончательно получаем:

$$(6.4)\quad m_1 : m_2 : \ldots : m_{n-k-a} : \ldots : m_{n-b} : m_{s_1} : \ldots : m_{s_a} : \ldots : m_{s_b} : m_N : m_L =$$

$$= \left(x_{1L} - \sum_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_1^{(q)} - p\beta x_1 - q\beta \sum_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_1^{(q)}\right) : \ldots$$

$$: q\beta \left(x_{n-k-a+1} - \sum_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_{n-k-a+1}^{(q)}\right) : \ldots$$

$$: (\alpha_1^{(a)} + q\beta\alpha_1^{(b)}) : \ldots : q\beta\alpha_{a+1}^{(b)} : \ldots : q\beta\alpha_b^{(b)} : p\beta : 1$$

Отсюда видно, что $q > 0$ (или $p < 1$).

Действительно, $q\beta\alpha_{a+1}^{(b)} > 0$, но $\beta\alpha_{a+1} > 0$, так как это приращение массы химического соединения, не выделявшегося при k-вариантном процессе. Итак, масса жидкой фазы уменьшается.

Легко проверить, что исходя из основного соотношения непосредственно, мы также получим формулу (6.4)

Например,

$$\frac{m_{s_l}}{m_L} = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{n-b+1}^{(1)} & \ldots & x_{a-b+1,L} - p\beta x_{n-b+1} & \ldots & x_{n-b+1}^{(b)} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_n^{(1)} & \ldots & x_{nL} - p\beta x_n & \ldots & x_n^{(b)} \end{vmatrix}$$

$$\Delta_L = \begin{vmatrix} x_{n-b+1}^{(1)} & \ldots & x_{n-b+1}^{(b)} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x_n^{(1)} & \ldots & x_n^{(b)} \end{vmatrix}$$

Но, так как согласно (4.2)

$$x_{pL} = \sum_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_p^{(q)} + \beta x_p \text{ при } p > n - a,$$

а следовательно, и при $p > n - b$, то

$$\frac{m_{s_l}}{m_L} = \frac{1}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{n-b+1}^{(1)} & \ldots & \sum \alpha_q^{(a)} x_{n-b+1}^{(q)} + q\beta x_{n-b+1} & \ldots & x_{n-b+1}^{(b)} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_n^{(1)} & \ldots & \sum \alpha_q^{(a)} x_n^{(q)} + q\beta x_n & \ldots & x_n^{(b)} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{q\beta}{\Delta_L} \begin{vmatrix} x_{n-b+1}^{(1)} & \ldots & x_{n-b+1} & \ldots & x_{n-b+1}^{(b)} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_n^{(1)} & \ldots & x_n & \ldots & x_n^{(b)} \end{vmatrix} + \alpha_l^{(a)} = q\beta\alpha_l^{(b)} + \alpha_l^{(a)}.$$

Но $\alpha_l^{(a)}$ — масса l-го соединения, выделившегося к началу нонвариантного процесса, а $q\beta\alpha_l^{(b)}$ — приращение массы этого соединения, связанное с превращением q-й части жидкой фазы. Это и требовалось доказать.

Пусть процесс обрывается исчезновением j-й фазы. Тогда при $q = q_j$ процесс становится вариантным. Так как в ходе нонвариантного процесса q монотонно возрастает, то q_j имеет наименьшее значение среди всех q_i, которые соответствуют обращению в нуль масс различных фаз.

Итак, для исчезающей фазы

$$(6.5)\qquad 0 \leqslant q_j = \min q_i \leqslant 1$$

или

$$0 \leqslant p_j = \max p_i \leqslant 1. \tag{6.6}$$

Приравнивая нулю $\frac{m_i}{m_L}$, получаем выражение для p_i:

$$p_i = \frac{x_{iL} - \sum\limits_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_i^{(q)} - \beta \sum\limits_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_i^{(q)}}{\beta \left(x_i - \sum\limits_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_i^{(q)}\right)} \tag{6.7}$$

$$(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n-k-a)$$

$$p_i = \frac{\beta\alpha_i^{(b)} + \alpha_i^{(a)}}{\beta\alpha_i^{(b)}} \tag{6.8}$$

$$(i = s_1,\ \ldots,\ s_a)$$

Итак, необходимым условием для исчезновения j-й фазы является выполнение двойного неравенства:

$$0 \leqslant \frac{x_{jL} - \sum\limits_{q=1}^{a} \alpha_q^{(a)} x_j^{(q)} - \beta \sum\limits_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_j^{(q)}}{\beta \left(x_j - \sum\limits_{q=1}^{b} \alpha_q^{(b)} x_j^{(q)}\right)} \leqslant 1; \tag{6.9}$$

$$(j = 1,\ 2,\ \ldots,\ n-k-a)$$

$$0 \leqslant \frac{\beta\alpha_j^{(b)} + \alpha_j^{(a)}}{\beta\alpha_j^{(b)}} \leqslant 1 \tag{6.10}$$

$$(j = s_1,\ \ldots,\ s_a).$$

Это условие, однако, еще недостаточно, чтобы нонвариантный процесс закончился исчезновением j-й фазы. Достаточные условия даются соотношением (6.6) или (6.5).

7. Возможный исход нонвариантного процесса в случае образования одного химического соединения (или твердого раствора)

Применим полученные соотношения к случаю образования одного химического соединения. Допустим вначале, что химическое соединение является фазой, находящейся в равновесии, как при нонвариантном, так и при предшествующем ему вариантном процессе.

Для этого случая имеем:

$$\alpha_1^{(a)} = \alpha = \frac{\begin{vmatrix} x_{n-1,L} & x_{n-1} \\ x_{nL} & x_n \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x'_{n-1} & x_{n-1} \\ x'_n & x_n \end{vmatrix}}$$

$$\beta = \frac{\begin{vmatrix} x'_{n-1} & x_{n-1,L} \\ x'_n & x_{nL} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x'_{n-1} & x_{n-1} \\ x'_n & x_n \end{vmatrix}}$$

$$\alpha_1^{(b)} = \frac{x_n}{x_n'}$$

$$\alpha x_n' + \beta x_n = x_{nL}$$

(см. соответственно (4.3), (4.4), (5.2), (4.2)).

Согласно (6.7) и (6.8)

$$p_j = \frac{x_{jL} - \alpha x_j' - \beta \frac{x_n}{x_n'} x_j'}{\beta\left(x_j - \frac{x_n}{x_n'} x_j'\right)} = \frac{x_{jL} - x_{nL} \frac{x_j'}{x_n'}}{\beta\left(x_j - x_n \frac{x_j'}{x_n'}\right)}$$

$$(j = 1,\ 2,\ \ldots,\ n - k - a)$$

$$p_s = \frac{x_{nL}}{\beta x_n}.$$

Условия (6.9) и (6.10) принимают вид

$$0 \leqslant \frac{x_{jL} - x_{nL} \frac{x_j'}{x_n'}}{x_j - x_n \frac{x_j'}{x_n'}} \leqslant \beta = \frac{x_{n-1,\,L} - x_{nL} \frac{x_{n-1}'}{x_n'}}{x_{n-1} - x_n \frac{x_{n-1}'}{x_n'}}, \tag{7.1}$$

$$\frac{x_{nL}}{x_n} \leqslant \frac{x_{n-1,\,L} - x_{nL} \frac{x_{n-1}'}{x_n'}}{x_{n-1} - x_n \frac{x_{n-1}'}{x_n'}}. \tag{7.2}$$

Выполнение двойного неравенства (7.1) необходимо для исчезновения j-компонента; (7.2) необходимо для исчезновения химического соединения. Вместо $(n-1)$-й компоненты можно взять любую другую, не выпадавшую при k-вариантном процессе.

Рассмотрим вначале (7.1).

Пусть $\frac{x_j}{x_n} > \frac{x_j'}{x_n'}$. Тогда $\frac{x_{jL}}{x_{nL}} > \frac{x_j'}{x_n'}$. При $\frac{x_j}{x_n} < \frac{x_j'}{x_n'}$ имеем $\frac{x_{jL}}{x_{nL}} < \frac{x_j'}{x_n'}$, т. е. проекции фигуративных точек L и N должны находиться по одну сторону от прямой OS, проведенной через проекцию S на плоскость A_jA_n. Допустим, что знаменатели у p_j и β одинаковых знаков Тогда (7.1) приводится к виду

$$x_{jL}(x_n' x_{n-1} - x_n x_{n-1}') < x_{n-1,L}(x_j x_n' - x_j' x_n) - x_{nL}(x_j x_{n-1}' - x_j' x_{n-1}),$$

что можно представить как

$$D(j,\ n-1,\ n) = \begin{vmatrix} x_j' & x_j & x_{jL} \\ x_{n-1}' & x_{n-1} & x_{n-1,L} \\ x_n' & x_n & x_{nL} \end{vmatrix} > 0 \tag{7.3}$$

Если же знаменатели у p_j и β разных знаков, то

$$D(j,\ n-1,\ n) < 0. \tag{7.4}$$

Необходимое условие исчезновения химического соединения (7.2) легко приводится к виду

$$0 \leqslant \frac{\dfrac{x_{n-1,L}}{x_{nL}} - \dfrac{x_{n-1}}{x_n}}{\dfrac{x_{n-1}}{x_n} - \dfrac{x'_{n-1}}{x'_n}}, \tag{7.5}$$

откуда следует, что проекции фигуративных точек L и S должны находиться по разные стороны от прямой ON, проведенной через проекцию N на плоскость $A_{n-1}A_n$. Однако легко видеть, что правая часть неравенства (7.5) с точностью до положительного множителя равна $-\alpha$. Но так как $\alpha > 0$, то выполнение (7.5) невозможно и, следовательно, нонвариантный процесс не может завершиться исчезновением химического соединения.

Достаточное условие для исчезновения j-й компоненты мы получим, требуя, чтобы

$$p_j \geqslant p_i$$

для всех i, для которых выполняется (7.1)

$$\frac{x_{jL} - x_{nL}\dfrac{x'_j}{x'_n}}{x_j - x_n\dfrac{x'_j}{x'_n}} \geqslant \frac{x_{iL} - x_{nL}\dfrac{x'_i}{x'_n}}{x_i - x_n\dfrac{x'_i}{x'_n}}.$$

Этому неравенству можно придать следующую форму: если $D(j, n-1, n)$ и $D(i, n-1, n)$ одного знака, то $D(j, i, n)$ должно быть отрицательно, если же у $D(j, n-1, n)$ и $D(i, n-1, n)$ разные знаки, то $D(j, i, n)$ должно быть положительно; j-фаза исчезает тогда, когда это будет выполняться для всех i, удовлетворяющих (7.1). Если $D(j, i, n)$ обращается в нуль, то j- и i- компоненты исчезают одновременно.

Рассмотрим теперь случай, когда химическое соединение начинает выделяться лишь при нонвариантном процессе

$$\beta = \frac{x_{nL}}{x_n},$$

$$\alpha_1^{(b)} = \frac{x_n}{x'_n},$$

$$p_j = \frac{x_{jL} - x_{nL}\dfrac{x'_j}{x'_n}}{\dfrac{x_{nL}}{x_n}\left(x_j - x_n\dfrac{x'_j}{x'_n}\right)} = \frac{\dfrac{x_{jL}}{x_{nL}} - \dfrac{x'_j}{x'_n}}{\dfrac{x_j}{x_n} - \dfrac{x'_j}{x'_n}}. \tag{7.6}$$

Условие (6.9) принимает вид

$$0 \leqslant \frac{\dfrac{x_{jL}}{x_{nL}} - \dfrac{x'_j}{x'_n}}{\dfrac{x_j}{x_n} - \dfrac{x'_j}{x'_n}} \leqslant 1. \tag{7.7}$$

Левое неравенство сводится к требованию, чтобы проекции фигуративных точек N и L на плоскость A_jA_n лежали по одну сторону от проекции OS на ту же плоскость. Правое неравенство приводится к виду

$$\frac{\frac{x_{jL}}{x_{nL}} - \frac{x_j}{x_n}}{\frac{x_j}{x_n} - \frac{x_j'}{x_n'}} \leqslant 0.$$

Это требование того, чтобы проекции S и L лежали по одну сторону от проекции ON на плоскость A_jA_n.

Итак, для исчезновения j-компоненты необходимо, чтобы проекция L лежала между проекциями ON и OS на плоскость A_jA_n.

Достаточным условием исчезновения j-компоненты при выполнении (6.9) является $D(j, i, n) < 0$, если знаменатели у p_j и p_i одинаковы, и $D(j, i, n) > 0$, если они отличны по знаку для любого i, удовлетворяющего условию (6.9).

8. Процесс кристаллизации в тройной системе с образованием в одной из двойных систем инконгруэнтно плавящегося химического соединения

В качестве иллюстрации применим полученные соотношения к хорошо известному и достаточно наглядному примеру [3]. Пусть в системе $A - B - C$ компоненты A и B образуют химическое соединение $S(x'_A, x'_B)$, плавящееся инконгруэнтно, и как компоненты, так и соединение не образуют твердых растворов. $P(x_{Ap}, x_{Bp}, x_{Cp})$ — перитектическая точка.

На рисунке (стр. 1614) изображена тройная система при помощи треугольника Гиббса, который представляет собой не что иное, как (3 — 1)-мерную «гиперплоскость», в которой находятся фигуративные точки фаз. Прямоугольные треугольники AOB, BOC и AOC представляют собой проекции этой «гиперплоскости» на координатные плоскости. Способ построения проекций фигуративных точек очевиден. Согласно формулам (6.7) и (6.8) основную роль играют построения в этих проекциях гиперплоскости.

Для первичной кристаллизации с выделением компонента B согласно (3,1) и (3.2) получаем, принимая обозначения $B = A_1$, $C = A_2$, $A = A_3$

$$m_1 : m_{\text{жидк.}} : m_L = (x_{1L} - \beta x_1) : \beta : 1$$

$$\beta = \frac{x_{2L}}{x_2} = \frac{x_{3L}}{x_3},$$

т. е. фигуративная точка жидкой фазы движется по лучу BL. Пусть в точке $l(x_{1l}, x_{2l}, x_{3l})$ начинается вторичная кристаллизация с выделением компонентов A_1 и A_2 (т. е. B и C). Начиная с этой точки $\beta = \frac{x_{3L}}{x_3} \neq \frac{x_{2L}}{x_2} \cdot m_2$ становится отличным от нуля:

$$m_1 : m_2 : m_{\text{жидк}} : m_L = (x_{1L} - \beta x_1) : (x_{2L} - \beta x_2) : \beta : 1.$$

Фигуративная точка жидкой фазы движется по кривой в направлении от стороны BC. Это следует из положительности m_2, т. е. из $\frac{x_{2L}}{x_{3L}} > \frac{x_2}{x_3}$, и $\frac{x_{2l}}{x_{3l}} = \frac{x_{2L}}{x_{3L}}$, откуда $\frac{x_{2l}}{x_{3l}} > \frac{x_2}{x_3}$.

В точке P начинается нонвариантный процесс с выделением S. Из сказанного следует, что данный процесс кристаллизации происходит при

L, лежащем в поле BPe_2. Так как $\frac{x_{1P}}{x_{3P}} < \frac{x_1'}{x_3'}$, то согласно (7.7) для исчезновения B необходимо, чтобы $\frac{x_{1L}}{x_{3L}} < \frac{x_1'}{x_3'}$ и $\frac{x_{1L}}{x_{3L}} > \frac{x_{1P}}{x_{3P}}$.

Итак, если L лежит в поле $P\varepsilon f$, то исчезает компонента B; если L лежит в поле $Bf\varepsilon e_2$, то исчезает жидкая фаза.

Допустим, что при вторичной кристаллизации выделяются компонента B и соединение S.

Согласно (4.9)

$$m_1 : m_s : m_{\text{жидк}} : m_L = \left(x_{1L} - \alpha_1^{(a)} x_1' - \beta x_1\right) : \alpha_1^{(a)} : \beta : 1$$

$$\alpha_1^{(a)} = \frac{\begin{vmatrix} x_{2L} & x_2 \\ x_{3L} & x_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & x_2 \\ x_3' & x_3 \end{vmatrix}} = \frac{\frac{x_{3L}}{x_{2L}} - \frac{x_3}{x_2}}{\frac{x_3'}{x_{2L}}}$$

$$\beta = \frac{\begin{vmatrix} 0 & x_{2L} \\ x_3' & x_{3L} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & x_2 \\ x_3' & x_3 \end{vmatrix}} = \frac{x_{2L}}{x_2}$$

Для положительности $\alpha_1^{(a)}$ необходимо условие: $\frac{x_{3L}}{x_{2L}} > \frac{x_3}{x_2}$ на кривой вторичной кристаллизации, т. е. $\frac{x_{3L}}{x_{2L}} > \frac{x_{3P}}{x_{2P}}$, откуда видно, что L должна лежать в поле BPp.

Рассмотрим процесс превращения жидкой фазы при вторичной кристаллизации

$$m_1^k : m_s^k : m_{\text{жидк}} : m_l = \left(x_{1l} - \frac{\frac{x_{3l}}{x_{2l}} - \frac{x_3}{x_2}}{\frac{x_3'}{x_{2l}}} - \frac{x_{2l}}{x_2} x_1 \right) : \frac{\frac{x_{3l}}{x_{2l}} - \frac{x_3}{x_2}}{\frac{x_3'}{x_{2l}}} : \frac{x_{2l}}{x_2} : 1.$$

Как (x_{1l}, x_{2l}, x_{3l}), так и (x_1, x_2, x_3) лежат на кривой вторичной кристаллизации pP, причем, так как первая соответствует началу, а вторая — концу рассматриваемого превращения, то

$$\frac{x_{3l}}{x_{2l}} > \frac{x_3}{x_2} \text{ и } \frac{x_{1l}}{x_{2l}} < \frac{x_1}{x_2}.$$

Но тогда

$$m_1^k = \frac{x_{2l}}{x_3'} \left\{ \left(\frac{x_{1l}}{x_{2l}} - \frac{x_1}{x_2} \right) x_3' - \left(\frac{x_{3l}}{x_{2l}} - \frac{x_3}{x_2} \right) \right\} < 0,$$

т. е. компонента B преобразуется инконгруэнтно.

Найдем условие ее исчезновения во время вторичной кристаллизации

$$m_1 = x_{1L} - \frac{\frac{x_{3L}}{x_{2L}} - \frac{x_3}{x_2}}{\frac{x_3'}{x_{2L}}} - \frac{x_{2L}}{x_2} x_1 = 0.$$

Это соотношение легко приводится к виду

$$\begin{vmatrix} x_1' & x_{1L} & x_1 \\ 0 & x_{2L} & x_2 \\ x_3' & x_{3L} & x_3 \end{vmatrix} = 0.$$

Это значит, что B исчезает, когда фигуративная точка жидкой фазы оказывается на одной прямой с L и S, что происходит тогда, когда L лежит в поле SPp. Из моновариантного процесс вновь становится дивариантным. Согласно условию совместности фигуративная точка жидкой фазы движется по прямой LS. Последующие процессы рассматриваются аналогично предыдущему, но уже по отношению к эвтектике E, кривым Ee и Ee_1.

Пусть L лежит в поле BSP. Тогда моновариантный процесс вторичной кристаллизации завершится нонвариантным в точке P.

$$m_1 : m_2 : m_3 : m_{\text{жидк}} : m_L = (x_{1L} - \alpha_1^{(a)} x_1' - p\beta x_{1p} - q\beta\alpha_1^{(b)} x_1') : q\beta x_{2p} : \\ : (\alpha_1^{(a)} + q\beta\alpha_1^{(b)}) : p\beta : 1$$

$$\alpha_1^{(b)} = \frac{x_{3P}}{x_3'}; \quad \beta = \frac{x_{2L}}{x_{2P}}; \quad \alpha_1^{(a)} = \frac{\dfrac{x_{3L}}{x_{2L}} - \dfrac{x_{3P}}{x_{2P}}}{\dfrac{x_3'}{x_{2L}}};$$

$$p_1 = \frac{x_{1L} - \dfrac{\dfrac{x_{3L}}{x_{2L}} - \dfrac{x_{3p}}{x_{2p}}}{\dfrac{x_3'}{x_{2L}}} x_1' - \dfrac{x_{2L}}{x_{2p}} \cdot \dfrac{x_{3p}}{x_3'} \cdot x_1'}{\dfrac{x_{2L}}{x_{2p}}\left(x_{1p} - \dfrac{x_{3p}}{x_3'} x_1'\right)} = \frac{\dfrac{x_{1L}}{x_{3L}} - \dfrac{x_1'}{x_3'}}{\dfrac{x_{1p}}{x_{3p}} - \dfrac{x_1'}{x_3'}} \cdot \frac{x_{3L}}{x_{2L}} \cdot \frac{x_{2p}}{x_{3p}}.$$

Для $p_1 > 0$: $\dfrac{x_{11}}{x_{3L}} < \dfrac{x_1'}{x_3'}$, так как $\dfrac{x_{1p}}{x_{3p}} < \dfrac{x_1'}{x_3'}$.

Итак L должна лежать в поле SPf, чтобы исчезла фаза B. При L, лежащем в поле SfB, исчезает жидкая фаза. Требование $p_1 < 1$, как известно из § 7, приводится к $D\,(1, 2, 3) < 0$, так как в (7.1) у p_j и β знаменатели отличаются знаком.

$$D(1, 2, 3) = \begin{vmatrix} x_1' & x_{1P} & x_{1L} \\ 0 & x_{2P} & x_{2L} \\ x_3' & x_{3P} & x_{3L} \end{vmatrix} < 0.$$

Знак $D\,(1, 2, 3)$ определится тем, по какую сторону от прямой PS лежит L. Положив $L = B$, получим

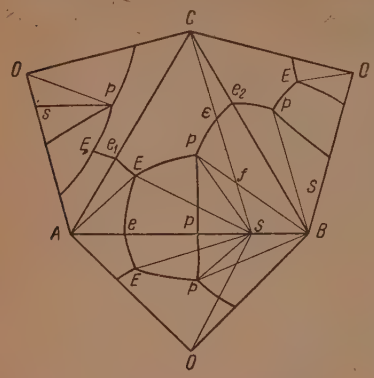
$$D\,(1, 2, 3)|_{L=B} = \begin{vmatrix} x_1' & x_{1P} & 1 \\ 0 & x_{2P} & 0 \\ x_3' & x_{3P} & 0 \end{vmatrix} = -x_3' x_{2P} < 0.$$

Это значит, что L должна лежать по ту же сторону от PS, что и B, т. е. в поле PSB. С этим требованием мы уже столкнулись раньше с другой точки зрения.

Таким же образом можно было бы продолжить рассмотрение вышеуказанной тройной системы при других соотношениях концентраций компонентов в исходном жидком растворе.

Заметим, что при рассмотрении различных процессов кристаллизации удобно выбирать нумерацию компонент таким образом, чтобы невыпадающая компонента имела максимальный номер. Компонента, кристаллизующаяся первой, обозначается первым номером.

Это следует иметь в виду, когда фигуративная точка жидкой фазы в процессе кристаллизации переходит в поле, где нужна другая нумерация для непосредственного пользования формулами. Например, если L лежит в поле SpP (см. рисунок), после исчезновения компоненты B из раствора следует произвести перенумерацию, причем обозначить $B = A_3$ (так как при последующих процессах B ведет себя, как некристаллизующаяся компонента).



Выводы

1. Проведено дальнейшее обоснование и развитие аналитического обобщенного метода центра тяжести.

Излагаемый метод математически достаточно прост и его применение к конкретным системам сводится к фактическому вычислению детерминантов. Следует отметить, что применение аналитических методов к изучению многокомпонентных систем тем более желательно, что для таких систем геометрические методы связаны с характерными многомерными трудностями, чего нет у аналитического аппарата.

2. Получены соотношения масс для выделяющихся фаз при процессах кристаллизации произвольной вариантности, которые даются формулами (4.9) и (6.4).

3. Изучены различные возможные исходы нонвариантного процесса в зависимости от соотношения концентраций компонентов в исходном растворе, т. е. от положения фигуративной точки исходного раствора L в том или ином подпространстве $n-1$-мерной гиперплоскости [формулы (6.6), (6.7), (6.8)]. Для тройной системы это соответствует делению треугольника Гиббса на поля, что и проведено в заключение работы.

Харьковский гос. университет
им. А. М. Горького
Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила
21.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Палатник, ДАН, 95, 1227, 1954.
2. А. Б. Млодзеевский, Теория фаз, ОНТИ, 1937.
3. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, АН СССР, 1947.
4. Г. Е. Шилов, Введение в теорию линейных пространств. Гостехиздат, 1952.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ОБЪЕМНОЦЕНТРИРОВАННОЙ И ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ СТРУКТУР

А. Е. Глауберман и А. М. Музычук

Модель «эффективных зарядов», рассмотренная в [1] для бинарных сплавов простой кубической структуры, позволяет рассчитать поверхностное натяжение сплавов любой структуры.

В настоящей статье выводятся формулы, определяющие поверхностное натяжение сплавов объемно- и гранецентрированной структур, часто встречающихся в природе. Как отмечалось в [1], метод эффективных зарядов приводит к формулам, содержащим величины двух эффективных зарядов ионов компонентов сплава, определение которых должно быть осуществлено путем сравнения с опытом получаемых формул для поверхностного натяжения и расчета, на основе этой модели, ряда других свойств сплавов с последующим сравнением с опытом.

Формулы, получаемые на основании модели эффективных зарядов, легко могут быть истолкованы в смысле модели равномерного распределения всей электронной жидкости сплава, применявшейся к случаю чистых металлов [2—4], если под зарядами ионов понимать неэффективные заряды, учитывающие неравномерность распределения электронной жидкости и неодинаковость ее концентрации вблизи ионов различных компонентов сплава, а принимать заряд иона каждого металла равным заряду, которым обладает этот ион в чистом металле. В этом случае получаемые формулы позволяют определить численное значение поверхностного натяжения расчетным путем. Сравнение с опытом значений, вычисляемых таким образом, позволит выяснить, для каких сплавов наиболее пригодно представление о равномерности распределения электронной жидкости, и, следовательно, в определенном смысле установить степень выраженности металлических свойств сплава. Несмотря на то что получение численных значений поверхностного натяжения в этом случае не представляет труда, мы, ввиду невозможности в настоящее время анализа экспериментальных данных, ограничимся установлением формул для поверхностного натяжения сплавов указанных структур, согласно более общей модели «эффективных зарядов».

СПЛАВЫ ОБЪЕМНОЦЕНТРИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

Рассмотрим сплав объемноцентрированной структуры, занимающий полупространство ($z<0$). В качестве элементарной ячейки кристалла выбираем гексаедр с ребрами $c=a\sqrt{2}$, $c=a\sqrt{2}$ и a (рис. 1). Плоскость нейтрального сечения соответстующего бесконечного кристалла (т. е. занимающего все пространство) $z=0$ смещена на $\frac{c}{4}$ относительно верхней грани выбранной нами ячейки (рис. 2). Плотность заряда в области, занимаемой рассматриваемой полурешеткой ($z<0$), будет [1]:

$$\rho=\sum_k e_k\delta\left(\vec{r}-\vec{r}_k\right)+\rho_0^-, \qquad (1)$$

где $\rho_0 = \text{const}$ — плотность равномерно распределенной части электронной жидкости. Разлагая выражение для ρ в ряд Фурье, имеем

$$\rho = \sum_{l,m,n}' \rho_{l,m,n} \cos\frac{2\pi l}{c} x \cos\frac{2\pi m}{a} y \cos\frac{2\pi n}{c}\left(z + \frac{c}{4}\right), \tag{2}$$

где

$$\rho_{lmn} = \begin{cases} \frac{16}{ac^2}(e_1 + e_2)\varkappa & \text{при } l,\ m,\ n \text{ четных} \\ -\frac{16}{ac^2}(e_1 + e_2) & \text{при } l,\ m,\ n \text{ нечетных} \\ \frac{16}{ac^2}(e_1 - e_2)\varkappa & \text{при } m \text{ четном, } l,\ n \text{ нечетных} \\ -\frac{16}{ac^2}(e_1 - e_2)\varkappa & \text{при } m \text{ нечетном } l,\ n \text{ четных} \end{cases} \tag{3}$$

$\varkappa = \frac{1}{2}$ при одном из индексов, равном нулю, и $\varkappa = \frac{1}{4}$ при двух, равных нулю одновременно.

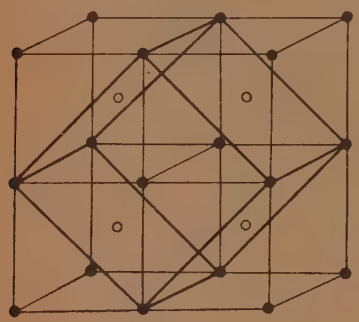


Рис. 1

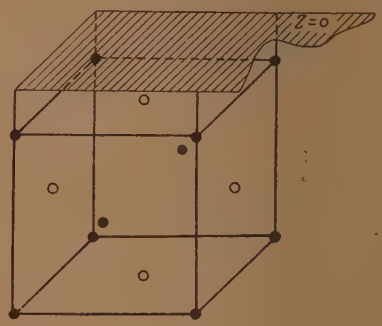


Рис. 2

Потенциал в области, внешней по отношению к сплаву ($z > 0$) представим в виде:

$$\varphi_a = \sum_{l,m}' f_{lm}(z) \cos\frac{2\pi l}{c} x \cos\frac{2\pi m}{c} y. \tag{4}$$

Подставляя (4) в уравнение Лапласа $\Delta\varphi_a = 0$, получаем уравнение для $f_{lm}(z)$:

$$\frac{d^2 f_{lm}}{dz^2} - 4\pi^2\left(\frac{l^2}{c^2} + \frac{m^2}{a^2}\right) f_{lm} = 0,$$

решение которого имеет вид

$$f_{lm}(z) = C_{lm} e^{-2\pi\sqrt{\frac{l^2}{c^2} + \frac{m^2}{a^2}}\, z}, \quad (z > 0); \tag{5}$$

таким образом,

$$\varphi_a = \sum_{l,m}' C_{lm} e^{-2\pi\sqrt{\frac{l^2}{c^2} + \frac{m^2}{a^2}}\, z} \cos\frac{2\pi l}{c} x \cos\frac{2\pi m}{a} y. \tag{6}$$

Потенциал во внутренней области, представленный нами в виде

$$\varphi_i = \sum_{l,m}' g_{lm}(z) \cos\frac{2\pi l}{c} x \cos\frac{2\pi m}{a} y, \tag{7}$$

должен удовлетворять уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi_i = -4\pi\rho. \tag{8}$$

Из этого условия находим выражение для $g_{lm}(z)$:

$$g_{l,m}(z) = D_{lm} e^{2\pi\sqrt{\frac{l^2}{c^2}+\frac{m^2}{a^2}}\, z} + \frac{1}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\rho_{lmn}\cos\frac{2\pi n}{c}\left(z+\frac{c}{4}\right)}{l^2/c^2+m^2/a^2+n^2/c^2} \tag{9}$$

и, следовательно, φ_i будет иметь вид:

$$\varphi_i = \sum_{l,m}'\left[D_{lm} e^{2\pi\sqrt{\frac{l^2}{c^2}+\frac{m^2}{a^2}}\, z} + \frac{1}{\pi}\sum_{n} \frac{\rho_{lmn}\cos\frac{2\pi n}{c}\left(z+\frac{c}{4}\right)}{l^2/c^2+m^2/a^2+n^2/c^2}\right]\times$$

$$\times\cos\frac{2\pi l}{o} x \cos\frac{2\pi m}{a} y, \quad (z<0). \tag{10}$$

Использовав условия на поверхности сплава

$$\varphi_a = \varphi_i, \quad \frac{\partial\varphi_a}{\partial z} = \frac{\partial\varphi_i}{\partial z} \quad \text{при } z=0, \tag{11}$$

получаем систему уравнений для коэффициентов C_{lm} и D_{lm}, разрешая которую получаем:

$$C_{lm} = \frac{1}{2\pi}\sum_{n} \frac{\rho_{lmn}}{l^2/c^2+m^2/a^2+n^2/c^2}\left(\cos\frac{\pi n}{2} + \frac{n\sin\frac{\pi n}{2}}{c\sqrt{l^2/c^2+m^2/a^2}}\right)$$

и, таким образом, для φ_a приходим к выражению:

$$\varphi_a = \frac{a^2}{\pi}\sum_{l,m}'\left\{\sum_{n} \frac{\rho_{lmn}}{l^2+2m^2+n^2}\left(\cos\frac{\pi n}{2} + \frac{n\sin\frac{\pi n}{2}}{\sqrt{l^2+2m^2}}\right)\times\right.$$

$$\times e^{-\frac{2\pi}{a}\sqrt{\frac{l^2}{2}+m^2}\, z} \cos\frac{2\pi l}{c} x \cos\frac{2\pi m}{a} y. \tag{12}$$

Для вычисления суммы

$$S_1 = \sum_{\substack{n \\ \text{нечетн.}}} \frac{n\sin\frac{\pi n}{2}}{l^2+2m^2+n^2}$$

используем тождество

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2k-1)\sin(2k-1)x}{(2k-1)^2-\alpha^2} = \frac{\pi\cos\alpha\left(\frac{\pi}{2}-x\right)}{4\cos\frac{\alpha\pi}{2}}$$

и полагая в нем $x = \frac{\pi}{2}$ и $\alpha = i\sqrt{l^2+2m^2}$, получим

$$S_1 = \frac{\pi}{2\left(e^{\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}} + e^{-\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}}\right)}. \tag{13}$$

Для вычисления второй суммы

$$S_2 = \sum_n \frac{\cos\frac{\pi n}{2}}{l^2 + 2m^2 + n^2} \varkappa$$

рассмотрим тождество

$$\frac{2\pi}{e^{\pi x} - e^{-\pi x}} = \frac{1}{x} + 2x \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{x^2 + k^2}.$$

Полагая в нем $x = \frac{\sqrt{l^2 + 2m^2}}{2}$, получим для S_2:

$$S_2 = \frac{\pi}{e^{\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}} - e^{-\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}}}. \tag{14}$$

Используя (13) и (14), получим окончательное выражение для потенциала во внешней по отношению к сплаву области:

$$\varphi_a = \frac{4}{a}\Bigg\{(e_1 + e_2) \sum_{\substack{l,m \\ \text{четн.}}}' \frac{\varkappa}{\sqrt{l^2+2m^2}} \frac{\exp\left(-\frac{2\pi}{c}\sqrt{l^2+2m^2}z\right)}{2\operatorname{sh}\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}\right)} \cos\frac{2\pi l}{c}x \cdot \cos\frac{2\pi m}{a}y -$$

$$- (e_1 + e_2) \sum_{\substack{l,m \\ \text{нечетн.}}} \frac{1}{\sqrt{l^2+2m^2}} \frac{\exp\left(-\frac{2\pi}{c}\sqrt{l^2+2m^2}z\right)}{2\operatorname{ch}\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}\right)} \cos\frac{2\pi l}{c}x \cdot \cos\frac{2\pi m}{a}y +$$

$$+ (e_1 - e_2) \sum_{\substack{l \text{ нечетн.} \\ m \text{ четн.}}} \frac{\varkappa}{\sqrt{l^2+2m^2}} \frac{\exp\left(-\frac{2\pi}{c}\sqrt{l^2+2m^2}z\right)}{2\operatorname{ch}\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}\right)} \cos\frac{2\pi l}{c}x \cdot \cos\frac{2\pi m}{a}y -$$

$$- (e_1 - e_2) \sum_{\substack{l \text{ четн.} \\ m \text{ нечетн.}}} \frac{\varkappa}{\sqrt{l^2+2m^2}} \frac{\exp\left(-\frac{2\pi}{c}\sqrt{l^2+2m^2}z\right)}{2\operatorname{sh}\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+2m^2}\right)} \cos\frac{2\pi l}{c}x \cdot \cos\frac{2\pi m}{a}y\Bigg\} \tag{15}$$

Энергия взаимодействия рассматриваемой полурешетки сплава со столбиком второй полурешетки, в основании которого лежит прямоугольник, площадь которого $S = ac = a^2\sqrt{2}$, равна

$$U_{12} = \sum_k e^k \varphi_a(x_k, y_k, z_k), \tag{16}$$

где e^k — доля заряда, относящаяся к рассматриваемому столбику. Учитывая лишь главные члены соответствующих быстро сходящихся рядов, мы получаем

$$U_{12} = -\frac{4}{a}(0{,}002(e_1 + e_2)^2 + 0{,}012(e_1 - e_2)^2) \tag{17}$$

и для поверхностного натяжения получаем формулу

$$\sigma = -\frac{U_{12}}{4s} = \frac{1}{a^3}[0{,}0086(e_1 - e_2)^2 + 0{,}0014(e_1 + e_2)^2].$$

После введения поправки на объем ионов [2] приходим к окончательному выражению

$$\sigma = \frac{1}{a^3\left(1 - \frac{4\pi}{3}\frac{R_1^3 + R_2^3}{a^3}\right)^2}\,[0{,}0086\,(|e_1| + |e_2|)^2 + 0{,}0014\,(|e_1| - |e_2|)^2], \quad (18)$$

где R_1 и R_2 — радиусы ионов, а $|e_1|$ и $|e_2|$ — абсолютные величины эффективных зарядов этих ионов.

СПЛАВЫ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

За элементарную ячейку в этом случае примем гексаедр с ребрами, равными $c = a\sqrt{2}$ (рис. 3). Направив оси координат параллельно ребрам гексаедра, мы получим косоугольную систему координат с углами

$$\angle xoz = \frac{\pi}{2},\ \angle xoy = \frac{2\pi}{3},\ \angle yoz = \frac{2\pi}{3}.$$

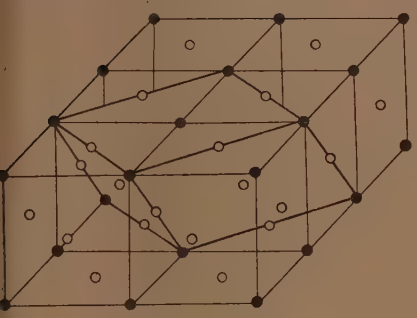


Рис. 3

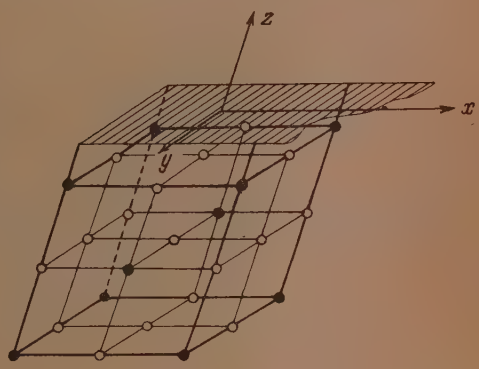


Рис. 4

Плоскость нейтрального сечения сдвинута относительно верхней грани ячейки на $\frac{c}{4}$ (рис. 4).

В выбранной нами системе координат оператор Лапласа имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{2}\left(3\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 4\frac{\partial^2}{\partial y^2} + 3\frac{\partial^2}{\partial z^2} + 4\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + 4\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} + 2\frac{\partial^2}{\partial x\partial z}\right). \quad (19)$$

Потенциал, образованный бесконечной полурешеткой сплава во внешней по отношению к ней области, представляемый в виде

$$\varphi_a = \sum_{l,m}{}' f_{lm}(z)\, e^{\frac{\pi i}{d}(lx+my)}, \quad (20)$$

должен удовлетворять уравнению Лапласа $\Delta\varphi_a = 0$ (для $z > 0$), причем $d = \frac{c}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

Подставляя (20) в уравнение Лапласа, получаем уравнение, определяющее функцию $f_{lm}(z)$:

$$\frac{d^2 f_{lm}}{dz^2} + \frac{2}{3}\frac{\pi i}{d}(l + 2m)\frac{df_{lm}}{dz} - \frac{2}{3}\frac{\pi^2}{d^2}\left(\frac{3}{2}l^2 + 2m^2 + 2lm\right)f_{lm} = 0,$$

решение которого имеет вид

$$f_{lm}(z) = C_{lm} \exp\left\{-\frac{2\pi\sqrt{2}}{3d}\sqrt{l^2+m^2+lm}\,z - \frac{\pi i}{3d}(l+2m)\,z\right\}. \quad (21)$$

Таким образом, для потенциала во внешней области φ_a получаем выражение

$$\varphi_a = \sum_{l,m=-\infty}^{\infty} C_{lm}\, e^{-\frac{2\pi\sqrt{2}}{3d}\sqrt{l^2+m^2+lm}\,z}\, e^{\frac{\pi i}{d}\left[l\left(x-\frac{z}{3}\right)+m\left(y-\frac{2z}{3}\right)\right]}. \quad (22)$$

Потенциал внутренней по отношению к сплаву области φ_i, представляемый в виде

$$\varphi_i = \sum_{l,m}{}' \; g_{lm}(z)\, e^{\frac{\pi i}{d}(lx+my)}, \quad (23)$$

должен удовлетворять уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi_i = -4\pi\rho. \quad (24)$$

Плотность электрического заряда ρ запишем, как обычно, в виде ряда Фурье без нулевого члена:

$$\rho = \sum_{l,m,n}{}' \; \rho_{lmn}\, e^{\frac{\pi i}{d}\left[lx+my+n\left(z+\frac{d}{2}\right)\right]}, \quad (25)$$

где принято $c = 2d$.

Уравнение для определения функции $g_{lm}(z)$ имеет вид

$$\frac{3}{2}\frac{d^2 g_{lm}}{dz^2} + \frac{\pi i}{d}(l+2m)\frac{dg_{lm}}{dz} - \frac{\pi^2}{d^2}\left(\frac{3}{2}l^2 + 2m^2 + 2lm\right) g_{lm} = \\ = -4\pi \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_{lmn}\, e^{\frac{\pi i}{d} n\left(z+\frac{d}{2}\right)};$$

общее решение этого уравнения легко определить:

$$g_{lm}(z) = D_{lm}\, e^{\frac{\pi}{d}\varkappa_{lm} z}\, e^{-\frac{\pi i}{3d}(l+2m)z} + \\ + \frac{8d^2}{\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\, e^{\frac{\pi i}{d}\left(z+\frac{d}{2}\right)n}, \quad (26)$$

где для краткости записи приняты обозначения:

$$\varkappa_{lm} = \frac{2\sqrt{2}}{3}\sqrt{l^2+m^2+lm}$$

и

$$b_{lmn} = 3l^2 + 4m^2 + 3n^2 + 4lm + 4mn + 2ln.$$

Следовательно, потенциал φ_i может быть записан так:

$$\varphi_i = \sum_{l,m=-\infty}{}' \left[D_{lm}\, e^{\frac{\pi}{d}\varkappa_{lm} z}\, e^{-\frac{\pi i}{3d}(l+2m)z} + \\ + \frac{8d^2}{\pi}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\, e^{\frac{\pi i}{d}\left(z+\frac{d}{2}\right)n}\right] e^{\frac{\pi i}{d}(lx+my)}. \quad (27)$$

Используя условия на поверхности сплава (11), определяем C_{lm}:

$$C_{lm} = \frac{4d^2}{\pi}\left\{\sum_n \frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\cos\frac{\pi n}{2} + i\sum_n \frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\sin\frac{\pi n}{2} - \right.$$
$$-\frac{i}{3\varkappa_{lm}}\sum_n (l+2m+3n)\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\cos\frac{\pi n}{2} +$$
$$\left. +\frac{1}{3\varkappa_{lm}}\sum_n (l+2m+3n)\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\sin\frac{\pi n}{2}\right\}$$

и для φ_a получаем, после выделения вещественной части, окончательное выражение

$$\varphi_a = \frac{4d^2}{\pi}\left\{\sum_{l,m=-\infty}^{+\infty}{}' \left[\sum_n \frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\cos\frac{\pi n}{2}\cos\frac{\pi}{d}\left(lx + my - \frac{l+2m}{3}z\right) + \right.\right.$$
$$+\frac{1}{3\varkappa_{lm}}\sum_n (l+2m+3n)\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\sin\frac{\pi n}{2}\cos\frac{\pi}{d}\left(lx+my-\frac{l+2m}{3}z\right) -$$
$$-\sum_n \frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\sin\frac{\pi n}{2}\sin\frac{\pi}{d}\left(lx+my-\frac{l+2m}{3}z\right) +$$
$$+\frac{1}{3\varkappa_{lm}}\sum_n (l+2m+3n)\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\cos\frac{\pi n}{2}\sin\frac{\pi}{d}\left(lx+my-\right.$$
$$\left.\left.\left.-\frac{l+2m}{3}z\right)\right] e^{-\frac{\pi}{d}\varkappa_{lm}z}\right\}, \qquad (28)$$

$$\rho_{lmn} = \begin{cases} \frac{e_1+3e_2}{4d^3}\varkappa & \text{при } l,\ m,\ n \text{ четных} \\ \frac{e_1}{4d^3} & \text{при } l,\ m,\ n \text{ нечетных} \\ \frac{e_2}{4d^3}\varkappa & \text{при } l,\ m \text{ четных, } n \text{ нечетном} \\ \frac{e_2-e_1}{4d^3}\varkappa & \text{при } l,\ n \text{ — четных, } m \text{ нечетном} \\ \frac{e_2}{4d^3}\varkappa & \text{при } l \text{ — четном, } m,\ n \text{ нечетных} \end{cases}$$

Энергия взаимодействия бесконечной полурешетки сплава со столбиком другой полурешетки бесконечного кристалла, в основании которого лежит ромб со стороной $c = a\sqrt{2}$ и острым углом $\alpha = \frac{\pi}{3}$, выразится формулой

$$U_{12} = -\frac{4d^2}{\pi}\sum_k e^k\left\{\sum_{l,m=-\infty}^{\infty}\left[\left(\sum_n \frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\sin\frac{\pi n}{2} - \right.\right.\right.$$
$$\left. -\frac{1}{3\varkappa_{lm}}\sum_n (l+2m+3n)\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\cos\frac{\pi m}{2}\right) e^{-\frac{\pi}{d}\varkappa_{lm}z_k}\sin\frac{\pi}{d}\times$$
$$\times\left(lx_k + my_k - \frac{l+2m}{3}z_k\right) - \left(\sum_n \frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\cos\frac{\pi n}{2} + \frac{1}{3\varkappa_{lm}}\sum_n (l+2m+3n)\times\right.$$
$$\left.\left.\left.\times\frac{\rho_{lmn}}{b_{lmn}}\sin\frac{\pi n}{2}\right) e^{-\frac{\pi}{d}\varkappa_{lm}z_k}\cos\frac{\pi}{d}\left(lx_k + my_k - \frac{l+2m}{3}z_k\right)\right]\right\}. \qquad (30)$$

Отсюда, как обычно, получаем поверхностное натяжение.

Вычисление соответствующих сумм и введение поправки на объем ионов приводят к окончательной формуле для поверхностного натяжения, имеющей вид:

$$\sigma = \frac{1}{a^3\left(1 - \frac{8\pi}{3\sqrt{3}}\frac{R_1^3 + 3R_2^3}{a^3}\right)^2}\,(0{,}00039\,|e_1|^2 + 0{,}00261\,|e_2|^2 - 0{,}00029\,|e_1|\cdot|e_2|). \qquad (31)$$

ВЫВОДЫ

1. Теория поверхностного натяжения бинарных сплавов, основанная на представлении о квазигетерополярности решетки в сплаве [1], применена для расчета поверхностного натяжения бинарных интерметаллических сплавов объемно- и гранецентрированной структур.

2. В полученных формулах поверхностное натяжение соответствующих сплавов выражено через величины «эффективных зарядов», характеризующих компоненты сплавов.

3. Сравнение полученных формул с экспериментом следует произвести в дальнейшем, вследствие отсутствия достаточных экспериментальных данных по поверхностному натяжению сплавов в настоящее время.

Львовский государственный университет им. Ив. Франко

Поступила 25. XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Глауберман, Журн. физ. химии, 28, 1623, 1954.
2. А. Е. Глауберман, Журн. физ. химии, 23, 115, 1949.
3. А. Е. Глауберман, Учен. зап. ЛГУ, серия физико-математическая, т. 12, 131, 1949.
4. И. М. Спитковский, Журн. физ. химии, 24, 1090, 1950.

ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

А. Е. Глауберман

Теории поверхностного натяжения чистых металлов был посвящен ряд работ [1, 2, 3]. В этих работах нашли отражение две противоположные точки зрения на существо проблемы. В связи с этим представляет интерес попытка обобщения теории поверхностного натяжения металлов на металлические сплавы.

Развитая в [3] теория поверхностного натяжения металлов, как отмечалось ранее [4], может быть легко распространена на случай интерметаллических сплавов типа A_nB_m, при этом расчетная схема [3—5] практически не претерпевает никаких изменений.

В основу теории поверхностного натяжения бинарных сплавов нами полагается следующая модель. В интерметаллических сплавах неравномерность распределения электронной жидкости создает условия, отличные от условий в решетке чистого металла. При неодинаковости компонентов сплава плотность электронной жидкости вблизи атомов одного сорта должна быть больше, чем вблизи атомов другого сорта; таким образом, атомы разных сортов ведут себя так, как если бы одни из них вместе с непосредственно окружающей их электронной жидкостью представляли собой положительные «ионы», а другие вместе с непосредственно окружающей их электронной жидкостью представляли собой отрицательные «ионы».

Рассматриваемая нами модель сводится, таким образом, к тому, что часть электронной жидкости кристалла, концентрируясь по-разному около ионов разных компонентов сплава, образует вместе с последними некие «эффективные» отрицательные и положительные заряды; пространственная решетка, состоящая из этих эффективных зарядов, представляется нами погруженной в равномерно распределенную электронную жидкость, не вошедшую в «эффективные ионы».

Изложенные модельные представления вытекают из общей трактовки металла, по Френкелю, и являются более точными, чем модель, рассматривавшаяся Моттом [6].

Если для чистых металлов простая кубическая структура оказывается невозможной и статистическая теория достаточно убедительно поясняет этот факт, то для интерметаллических сплавов доказанная в [4] теорема уже не имеет силы, так как различие в величинах зарядов положительных ионов различных компонентов, с одной стороны, и неравномерность распределения электронной жидкости в непосредственной близости неодинаковых компонентов сплава — с другой, создают условия «квазигетерополярности» решетки сплава и существование простой кубической структуры для таких сплавов полностью согласуется со статистической теорией металлов.

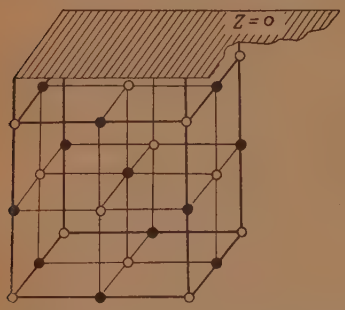
В настоящей статье рассматривается теория поверхностного натяжения бинарного сплава типа AB, обладающего простой кубической структурой.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ БИНАРНОГО СПЛАВА

Согласно изложенной выше модели, будем представлять бинарный сплав простой кубической структуры как «гетерополярную» решетку, составленную из эффективных зарядов, погруженную в равномерно распределенную

электронную жидкость коллективизированных электронов, не входящих в непосредственное окружение ионов компонентов сплава и, таким образом, не участвующих в образовании эффективного иона (радиус эффективного иона считается равным радиусу действительного иона, а все остальное пространство заполнено избыточной электронной жидкостью с постоянной плотностью ρ_0^-).

Выбираем за координатную плоскость $z = 0$, плоскость, делящую бесконечный кристалл на две электрически нейтральные части (рисунок).



Будем рассматривать половину бесконечного кристалла, заполняющую полупространство ($z < 0$), т. е. область под плоскостью нейтрального сечения бесконечного кристалла. Потенциалы вне этой полурешетки и внутри нее определятся, соответственно, уравнениями:

$$\Delta\varphi_a = 0 \qquad (z < 0) \tag{1}$$

$$\Delta\varphi_i = -4\pi\rho \quad (z < 0), \tag{2}$$

где ρ — плотность электрического заряда, заданная в полупространстве $z < 0$.

Если ось z направлена в сторону внешней по отношению к рассматриваемой полурешетке области, то граничные условия запишутся в следующем виде: $\varphi_a = 0$ при $z = +\infty$ и φ_i при $z = -\infty$ является трояко-периодической функцией с периодами решетки. На поверхности $z = 0$ должны при этом выполняться условия непрерывности для потенциала и его первой производной по нормали к поверхности

$$\varphi_a = \varphi_i \text{ и } \frac{\partial\varphi_a}{\partial z} = \frac{\partial\varphi_i}{\partial z} \text{ при } z = 0. \tag{3}$$

Плотность электрического заряда ρ в области, занятой кристаллом,

$$\rho = \sum_k e_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) + \rho_0^-, \tag{4}$$

где $\delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$ — дельта-функция, $\rho_0^- = \text{const}$, а $\vec{r}_k$ определяет равновесное положение иона с зарядом e_k в решетке, может быть представлена в виде ряда Фурье;

$$\rho = \sum_{l,\, m,\, n=0}^{\infty}{}' \rho_{lmn} \cos\frac{\pi l}{d} x \cos\frac{\pi m}{d} y \cos\frac{\pi n}{d}\left(z + \frac{d}{2}\right), \tag{5}$$

где l, m, n — целые неотрицательные числа, d — половина постоянной решетки, а штрих у знака суммы означает отсутствие постоянного члена в (5). Коэффициенты разложения (5) выражаются формулой

$$\rho_{lmn} = \sum_k \frac{e^k}{d^3} \cos\frac{\pi l}{d} x_k \cos\frac{\pi m}{d} y_k \cos\frac{\pi n}{d}\left(z_k + \frac{d}{2}\right), \tag{6}$$

где сумма берется по координатам всех ионов элементарной ячейки, а e^k представляет собой долю эффективного заряда соответствующего иона, относящуюся к рассматриваемой элементарной ячейке.

Из (6) легко получаем, что

$$\rho_{lmn} = \begin{cases} \frac{4\varkappa}{d^3}(e_1 - e_2) & \text{при } l, m, n \text{ четных} \\ \frac{4}{d^3}(e_1 + e_2) & \text{при } l, m, n \text{ нечетных} \\ 0 & \text{в остальных случаях,} \end{cases} \tag{7}$$

де e_1 и e_2 — абсолютные величины эффективных зарядов ионов, а $\varkappa = {}^1/_4$ ри двух из трех чисел l, m, n, одновременно равных нулю, ${}^1/_2$ при одном з них, равном нулю, и единице при $l \neq 0$, $m \neq 0$, $n \neq 0$ одновременно.

Будем теперь искать решения уравнений (1) и (2) соответственно в виде

$$\varphi_a = \sum_{l,\, m=0}^{\infty} f_{lm}(z) \cos\frac{\pi l}{d} x \cos\frac{\pi m}{d} x, \tag{8}$$

$$\varphi_i = \sum_{l,\, m=0}^{\infty}{}' g_{lm}(z) \cos\frac{\pi l}{d} x \cos\frac{\pi m}{d} y, \tag{9}$$

одстановка (8) в (1) приводит к выражению для φ_a:

$$\varphi_a = \sum_{l,\, m=0}^{\infty}{}' C_{lm} e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}z} \cdot \cos\frac{\pi l}{d} x \cos\frac{\pi m}{d} y; \tag{10}$$

одстановка (9) в (2) и использование представления (5) для ρ приводят выражению для φ_i:

$$\varphi_i = \frac{4d^2}{\pi} \sum_{l,\, m,\, n}{}' \frac{\rho_{lmn}}{l^2 + m^2 + n^2} \cos\frac{\pi l}{d} x \cdot \cos\frac{\pi m}{d} y \cdot \cos\frac{\pi n}{d}\left(z + \frac{d}{2}\right) +$$
$$+ \sum_{l,\, m}{}' D_{lm} e^{\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}z} \cdot \cos\frac{\pi l}{d} x \cos\frac{\pi m}{d} y. \tag{11}$$

Для определения коэффициентов C_{lm} и D_{lm} используем граничные словия (3) и приходим к выражениям

$$C_{lm} = \frac{2d^2}{\pi}\left\{\sum_{\substack{n \\ \text{чет.}}}^{\infty} \frac{(-1)^{n/2}\rho_{lmn}}{l^2 + m^2 + n^2} + \sum_{\substack{n \\ \text{нечет.}}}^{\infty} \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{\sqrt{l^2 + m^2}} \frac{n \cdot \rho_{lmn}}{l^2 + m^2 + n^2}\right\}, \tag{12}$$

$$D_{lm} = \frac{2d^2}{\pi}\left\{\sum_{\substack{n \\ \text{чет.}}}^{\infty} \frac{(-1)^{\frac{n}{2}+1}\rho_{lmn}}{l^2 + m^2 + n^2} + \sum_{\substack{n \\ \text{нечет.}}}^{\infty} \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{\sqrt{l^2 + m^2}} \frac{n\rho_{lmn}}{l^2 + m^2 + n^2}\right\}, \tag{13}$$

спользуя (12) и (7), мы можем записать окончательную формулу для φ_a

$$\varphi_a = \frac{8(e_1 - e_2)}{\pi d} \sum_{\substack{l,\, m,\, n \\ \text{чет.}}}^{\infty}{}' \frac{\varkappa(-1)^{\frac{n}{2}}}{l^2 + m^2 + n^2} e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}z} \cdot \cos\frac{\pi l}{d} x \cos\frac{\pi m}{d} y +$$
$$+ \frac{8(e_1 + e_2)}{\pi d} \sum_{\substack{l,\, m,\, n \\ \text{нечет.}}}^{\infty} \frac{n(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{l^2 + m^2 + n^2} \frac{e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}z}}{\sqrt{l^2 + m^2}} \cos\frac{\pi l}{d} x \cos\frac{\pi m}{d} y. \tag{14}$$

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СПЛАВА ТИПА *AB* ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

При помощи полученного выражения для потенциала φ_a можно вычислить поверхностное натяжение рассматриваемого сплава *. Электростатическая часть поверхностного натяжения σ_e определяется формулой

$$\sigma_e = -\frac{U_{12}}{2S}, \tag{15}$$

где $S = d^2$, а U_{12} представляет собой энергию (кулоновскую) взаимодействия бесконечной полурешетки сплава со столбиком второй полурешетки, в основании которого лежит квадрат в плоскости $z=0$ со стороной, равной d. Эта энергия равна

$$U_{12} = \sum_k e^k \varphi_a(x_k y_k z_k), \tag{16}$$

где e^k представляет собой долю заряда «иона» с координатами x_k, y_k, z_k, относящуюся к данному столбику.

Сохраняя лишь главные члены быстро сходящихся рядов и проводя суммирование по координатам «ионов», относящихся к рассматриваемому столбику второй полурешетки, мы получаем

$$U_{12} = \frac{(e_1-e_2)^2}{\pi d}\left\{\left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{1+n^2}+\frac{1}{2}\right]\sum_{\substack{k\\ \text{нечет.}}} e^{-\pi k} + \right.$$

$$\left. + \left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2+n^2}+\frac{1}{4}\right]\sum_{\substack{k\\ \text{нечет.}}} e^{-\pi\sqrt{2}k}\right\} - \frac{4(e_1+e_2)}{\pi d\sqrt{2}}\sum_{\substack{n\\ \text{нечет.}}}^{\infty}\frac{n(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{2+n^2}\sum_{\substack{k\\ \text{нечет.}}}(-1)^{\frac{k-1}{2}} e^{-\frac{\pi}{\sqrt{2}}k}. \tag{17}$$

После вычисления сумма U_{12} может быть записана в виде

$$U_{12} = -\frac{4}{d}\{0{,}00412(e_1+e_2)^2 - 0{,}00026(e_1-e_2)^2\}. \tag{18}$$

Последняя формула показывает, что энергия взаимодействия двух полурешеток сплава простой кубической структуры отрицательна, что указывает на устойчивость этой структуры, в то время как в случае чистых металлов эта энергия была положительной [4]. Согласно общей теории поверхностного натяжения металлов [3], полное поверхностное натяжение равно

$$\sigma = \frac{1}{2}\sigma_e = \frac{1}{d}\{0{,}00412(e_1+e_2)^2 - 0{,}00026(e_1-e_2)^2\}. \tag{19}$$

Если согласно [3] произвести приближенный учет поправки на собственный объем ионов, мы окончательно получим формулу для поверхностного натяжения сплава типа *AB* простой кубической структуры в виде:

$$\sigma = \frac{2}{d^3\left(1-\frac{2\pi}{3}\frac{R_1^3+R_2^3}{d^3}\right)^2}[0{,}00412(e_1+e_2)^2 - 0{,}00026(e_1-e_2)^2], \tag{20}$$

где R_1 и R_2 — радиусы ионов компонентов сплава.

Аналогичным путем могут быть получены простые расчетные формулы для сплавов типа A_nB_m различных структур. Принятая нами простая модель сплава приводит к выражениям, содержащим величины эффективных зарядов ионов «квазигетерополярной» решетки сплава. Определение их представляет собой отдельную задачу, однако сравнение с опытом формул

* Рассматриваемая модель сплава является естественным обобщением модели, применявшейся для описания чистых металлов в [4], [6].

типа (20) для сплавов и определение величин эффективных зарядов ионов из этого сравнения с одной стороны, а также расчет ряда других свойств сплавов на основе изложенной модели с последующим сравнением с экспериментом позволит установить однозначные формулы для поверхностного натяжения сплавов. Еще важнее то, что простая модель сплава как квазигетерополярной решетки из ионов, с соответствующими эффективными зарядами, погруженной в электронную жидкость, сможет широко использоваться при теоретическом расчете многих характеристик интерметаллических сплавов.

Модель сплава, подобная изложенной, уже обсуждалась ранее [7]. Отсутствие экспериментальных данных для поверхностного натяжения сплавов не позволяет в настоящее время до конца выполнить намеченную схему. Оценка порядка величины поверхностного натяжения сплава может быть получена непосредственно из формулы (20) для простой кубической структуры и по аналогичным формулам для других структур независимо от выполнения намеченной выше программы; если под $-e_1$ и e_2 в (20) понимать заряды положительных ионов компонентов сплава без учета соответствующей концентрации электронной жидкости вблизи этих ионов, т. е. толкуя формулы согласно модели равномерного распределения электронной жидкости всех коллективизированных электронов, применявшейся в случае чистых металлов [3], [4].

При помощи этой упрощенной модели можно легко получить численные значения поверхностного натяжения различных сплавов разных структур из формул типа (20). Заранее ясно, что такое приближение должно давать наилучшие результаты в случае плотно упакованных структур, в иных случаях условия устойчивости (например, условие $U_{12} < 0$) должны накладывать определенные ограничения на значение отношения величин положительных зарядов ионов компонентов сплава. Для подробного анализа применимости описанных моделей для различных сплавов необходимо прежде всего провести вычисления согласно описанной обобщенной модели «эффективных зарядов» для различных структур сплавов, а также провести сравнение результатов вычисления поверхностного натяжения по упрощенной модели равномерного распределения с данными эксперимента. В связи с отсутствием экспериментальных данных мы ограничиваемся в настоящей статье изложенным выше.

ВЫВОДЫ

1. На основе представления квазигетерогенности атомов металлов в сплаве развивается теория поверхностного натяжения бинарных сплавов, являющаяся простым обобщением развитой ранее теории для чистых металлов [3].

2. Рассмотрен пример простой кубической структуры и получена простая формула для поверхностного натяжения. Квазигетерогенность решетки обеспечивает ее устойчивость в случае рассмотренного сплава в отличие от случая чистых металлов, для которых простая кубическая структура невозможна [4].

3. Намечен ряд пунктов, в которых теория должна быть в дальнейшем уточнена для сравнения последней с данными опыта.

Львовский государственный университет им. Ив. Франко

Поступила 25. XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, Журн. физ. химии, 20, 355, 1946.
2. А. Г. Самойлович, ЖЭТФ, 16, 135, 1946.
3. А. Е. Глауберман, Журн. физ. химии, 23, 115, 1949.
4. А. Е. Глауберман, Учен. зап. ЛГУ, серия физико-математическая, 12, 131, 1949.
5. А. Е. Глауберман, Журн. физ. химии, 23, 124, 1949;
6. N. Mott, Proc. Camb. Phil. Soc. 32, 281, 1936.
7. Ю. П. Булашевич, Дисс. Ленинград, 1939.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА И РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА НА ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПОТОКЕ

М. Т. Русов и Ц. В. Певзнер

Реакция разложения аммиака изучалась многими исследователями главным образом с целью выяснения механизма его синтеза. Результаты исследований кинетики этой реакции на катализаторах разной природы и пористости не согласуются между собой. Численные значения энергии активации и порядков реакции с температурой опыта изменяются. Это изменение объяснялось различием в механизме изучаемой реакции.

Между тем М. И. Темкин и С. Л. Киперман пришли к выводу об общности механизма каталитического разложения аммиака, а также к тому, что энергия активации этой реакции не зависит от природы катализатора [1]. Такое положение имеет принципиальное значение для теории катализа, вообще, и теории и практики аммиачного катализа, в частности.

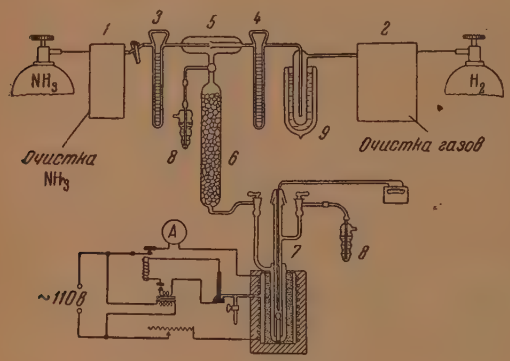


Рис. 1. Схема установки

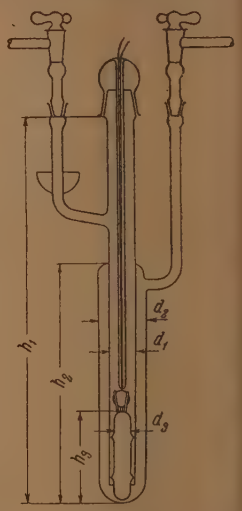


Рис. 2. Реакционный сосуд

Следует, однако, отметить, что исследования реакции разложения аммиака на разных по природе и пористости катализаторах велись без учета возможного искажающего влияния физических процессов — переноса вещества и тепла на кинетику этой реакции. Такое влияние, в частности, диффузионных процессов не исключалось и могло искажать результаты кинетических измерений по-разному в каждом случае.

К этому пришли мы на основании изучения кинетики синтеза аммиака на грануле катализатора [2]. В этой работе впервые показана роль и значение внутреннего диффузионного обмена газов в аммиачном катализе.

Представляло научный и практический интерес количественно установить прежде всего границы и степень искажающего влияния процессов внутреннего переноса вещества на кинетику разложения аммиака, протекающего на катализаторах одной природы, а затем с учетом этого влияния изучить зависимость энергии активации от природы катализатора.

В этой работе приведены результаты исследования по установлению

границ и степени искажающего влияния процессов внутреннего переноса вещества на кинетику реакций разложения и синтеза аммиака. Результаты исследования зависимости энергии активации от природы катализатора описаны в другой статье.

Опыты проводились на пористой грануле технического катализатора размера 8,84 мм и плотной железной фольге «армко», толщиной 45 μ, в потоке разного состава азотоводородоаммиачной смеси, при атмосферном давлении, в интервалах температур от 290 до 500° и от 540 до 900°.

Схема динамической установки приведена на рис. 1.

Образцы катализатора помещались в реакционный сосуд, как это показано на рис. 2.

Реакционные сосуды изготовлялись из молибденового стекла и кварца. Температура в реакционном сосуде измерялась термопарой с точностью ± 1°.

Исследуемая смесь газов после тщательной очистки и осушки поступала с заданной скоростью в реакционный сосуд, и на выходе из него анализировалось количество оставшегося аммиака.

По разности концентраций аммиака в смеси газов до и после реакции судили о скорости разложения его.

Испытаны следующие смеси газов: азотоводородоаммиачная, азотоаммиачная, водородоаммиачная.

Начальная концентрация аммиака в этих смесях изменялась от 4,5 до 13,0%.

I. КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА НА ГРАНУЛЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

С целью сопоставления результатов исследования реакций разложения и синтеза аммиака изучена кинетика этих процессов на одной и той же грануле катализатора при прочих равных условиях опыта.

Отличительные черты метода отдельных гранул, предложенного М. Т. Русовым и разработанного авторами совместно с О. А. Стрельцовым [2], следующие:

Благодаря хорошему перемешиванию газов вокруг гранулы, помещенной в реактор, как показано на рис. 2, имеет место не только постоянство концентраций, но и соблюдается изотермичность процесса в зоне катализа. Это позволяет производительность куска катализатора приравнять скорости реакции, чем значительно упрощается количественная обработка опытных данных.

В таблице (стр. 1630) приведены опытные данные каталитического синтеза аммиака в потоке стехиометрической азотоводородной смеси, полученные в интервале температур от 290 до 500° на пористой грануле катализатора.

В столбце 7 этой таблицы приведены значения констант скоростей разложения аммиака k_2^c, вычисленные по уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжева [3] применительно к условиям эксперимента.

k_2^c — константа скорости разложения аммиака, вычисленная из данных синтеза при среднем заполнении поверхности катализатора азотом.

В интервале температур от 290 до 500° можно разграничить несколько участков с разным наклоном прямой, зависимости $\lg k_2^c$ от T^{-1} (рис. 3). Это свидетельствует о том, что процесс синтеза аммиака в указанном интервале температур протекает в разных кинетических режимах. Результаты этого исследования согласуются с кинетическими закономерностями протекания реакции синтеза аммиака на грануле катализатора такого же размера, состава и генезиса в циркуляционной системе [2]. Температура перехода процесса синтеза аммиака из внутреннекинетической области в переходные, как и в работе [2], равна ~ 380—390°.

Вычисленная энергия активации в интервале температур от 290 до 390° оказалась равной ~ 61, ккал/моль.

Кинетика синтеза аммиака на грануле технического катализатора
Скорость потока $N_2 - H_2 \sim 20{,}0$ л/час.

t°C опыта	$p_{NH_3} \cdot 10^3$ (атм)	Z % NH_3	Z_p % равновесн.	$x = \frac{Z}{Z_p}$ степень превращения	$v \cdot 10^3$ (л/мин.) производительн.	$k_2^c \cdot 10^3$ конст. скорости
286	0,0071	0,0007	2,85	0,0003	0,0024	0,00005
301	0,0088	0,0009	2,20	0,0004	0,0029	0,0001
312	0,0121	0,0012	1,84	0,0007	0,0038	0,0004
322	0,0184	0,0018	1,58	0,0012	0,0061	0,0010
330	0,0222	0,0022	1,35	0,0016	0,0077	0,0019
340	0,0223	0,0022	1,15	0,0019	0,0075	0,0026
352	0,0374	0,0037	0,90	0,0042	0,0125	0,0114
362	0,0450	0,0045	0,75	0,0059	0,0150	0,0223
370	0,0545	0,0055	0,65	0,0084	0,0182	0,0452
380	0,0662	0,0066	0,55	0,0120	0,0221	0,0916
389	0,0793	0,0079	0,45	0,0176	0,0265	0,1941
390	0,0720	0,0072	0,45	0,0160	0,0240	0,1590
400	0,0902	0,0090	0,40	0,0226	0,0301	0,3110
402	0,0783	0,0078	0,39	0,0201	0,0261	0,2455
408	0,0875	0,0088	0,33	0,0265	0,0295	0,4250
410	0,0896	0,0090	0,31	0,0281	0,0217	0,4585
420	0,1000	0,0100	0,23	0,0440	0,0334	1,1030
425	0,1031	0,0103	0,22	0,0473	0,0344	1,3200
428	0,1053	0,0105	0,21	0,0496	0,0352	1,3220
430	0,1255	0,0126	0,21	0,0598	0,0419	2,0900
432	0,1330	0,0133	0,21	0,0645	0,0444	2,4200
440	0,1390	0,0139	0,20	0,0711	0,0464	2,9106
445	0,1610	0,0161	0,19	0,0910	0,0537	4,7300
448	0,1700	0,0170	0,19	0,0920	0,0568	4,7500
449	0,1750	0,0175	0,19	0,0945	0,0585	5,1050
458	0,1886	0,0189	0,17	0,1088	0,0630	6,6800
455	0,1875	0,0188	0,18	0,1060	0,0625	6,3300
471	0,2210	0,0221	0,17	0,1360	0,0738	9,6910
480	0,2390	0,0239	0,15	0,1591	0,0809	13,8660
490	0,2630	0,0263	0,14	0,1865	0,0880	18,9500
492	0,2710	0,0271	0,14	0,1948	0,0906	20,6200
493	0,2720	0,0272	0,14	0,1985	0,0909	21,4000

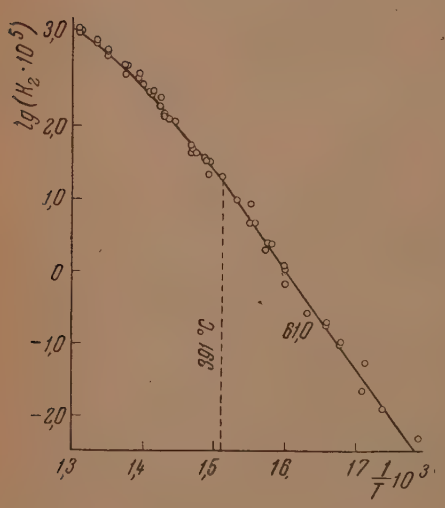


Рис. 3. Зависимость lg k_2^c от обратной температуры

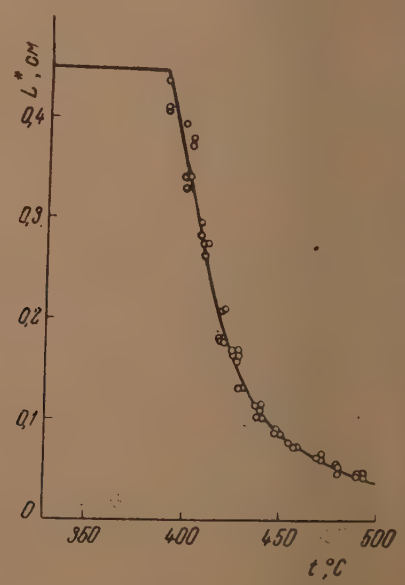


Рис. 4. Зависимость глубины работающего слоя гранулы от температуры

Полученные опытные данные позволили оценить глубину работающего слоя L^* в грануле катализатора при разных температурах опыта.

Методы расчета L^* описаны в работе [2].

Зависимость глубины работающего слоя гранулы от температуры процесса показана на рис. 4, из которого видно, что с повышением температуры глубина работающего слоя L^* уменьшается. При 450—500° L^* достигает $\sim$ 0,06 см.

На большой глубине гранулы устанавливается динамическое равновесие, и, следовательно, производительность катализатора там равна нулю.

Таким образом, установленные кинетические закономерности позволяют утверждать, что процесс синтеза аммиака на техническом катализаторе до 390° протекает во внутреннекинетическом режиме. При атмосферном давлении и оптимальных температурах (450—525°) этот процесс определяется скоростью диффузионного обмена в порах куска катализатора и протекает в переходных кинетических режимах.

II. КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА НА ГРАНУЛЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Для сравнения результатов исследования кинетики разложения аммиака в различных газовых смесях: $N_2 - H_2 - NH_3$, $H_2 - NH_3$, $N_2 - NH_3$ и при различных концентрациях аммиака от 4,5 до 13,0% строились кривые зависимости скорости реакции (или производительности)

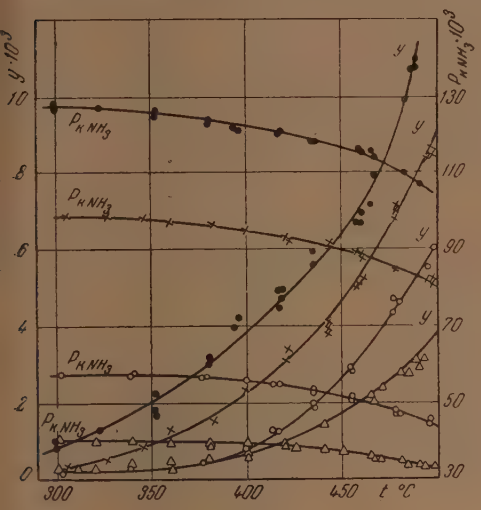


Рис. 5

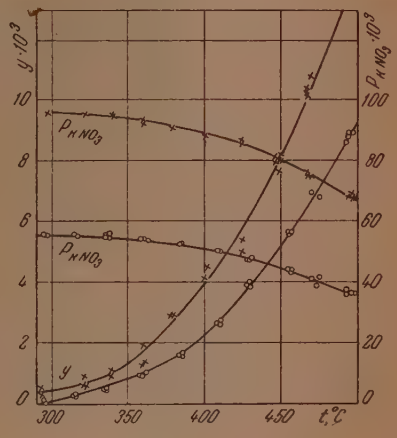


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость y и $p_{k\,NH_3}$ реакции разложения аммиака на грануле железного катализатора от температуры (при разных концентрациях аммиака в смеси газов)

Газов. смесь $N_2 - NH_3$; ● — $p_0 = 129{,}7\cdot 10^{-3}$ атм; ○ — $p_0 = 57{,}8\cdot 10^{-3}$ атм; × — $p_0 = 99{,}8\cdot 10^{-3}$ атм; △ — $p_0 = 41{,}3\cdot 10^{-3}$ атм

Рис. 6. То же, что и на рис. 5. Гранула технического катализатора. Газов. смесь $N_2 - NH_3$. × — $p_0 = 97{,}1\cdot 10^{-3}$ атм; ○ — $p_0 = 56{,}0\cdot 10^{-3}$ атм

и конечного парциального давления аммиака (рассчитанные из опытных данных) от температуры. Такие кривые для трех газовых смесей показаны на рис. 5, 6 и 7.

Затем эти кривые пересекались при заданных температурах, и снятые в точках пересечения значения производительности и конечного парциаль-

ного давления аммиака являлись исходными при расчете количества разложившегося аммиака, парциального давления водорода, констант скорости разложения аммиака и порядка реакции.

Как видно из рис. 5, 6, 7, производительность растет с повышением температуры и начальной концентрации аммиака в газовой смеси.

Порядок реакции по аммиаку оказался равным единице в таких случаях:

1) для азотоаммиачной и водородоаммиачной смесей в интервале температур от 325 до 500°;

2) для азотоводородоаммиачной смеси при температурах 450—500°. С уменьшением температуры ниже 450° в этом случае наблюдается закономерный рост порядка реакции до 1,6—1,7.

Опыты по разложению аммиака в различных газовых смесях позволили установить наличие торможения водородом процесса разложения аммиака. Это видно из

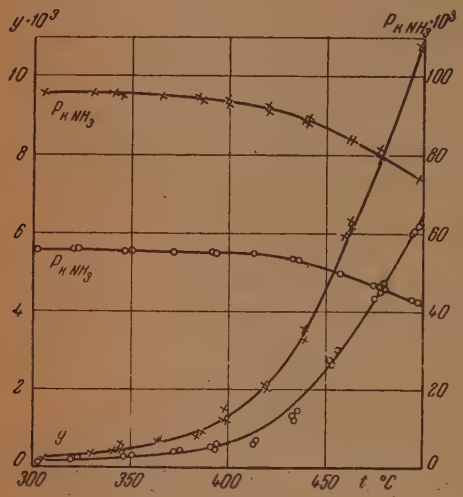


Рис. 7

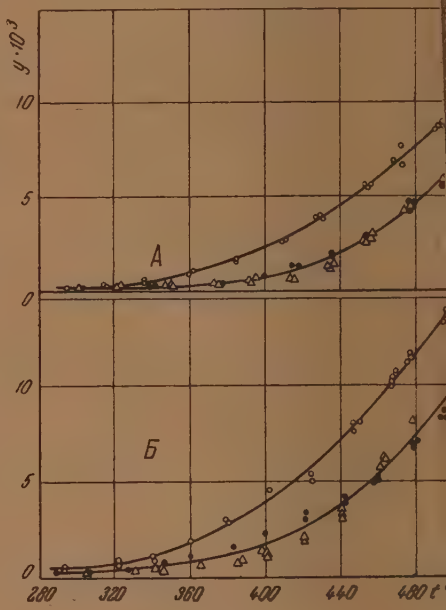


Рис. 8

Рис. 7. См. подпись рис. 5. Газов. смесь $H_2 - NH_3$; × — $p_0 = 96{,}7\cdot10^{-3}$ атм; ○ — $p_0 = 56{,}2\cdot10^{-3}$ атм

Рис. 8. Зависимость скорости реакции от температуры при одной и той же концентрации аммиака в разных составах смеси газов. Гранула технического катализатора $p_0 = (56—58)\cdot10^{-3}$ атм; ○— газов. смесь $N_2 - NH_3$; ●— газов. смесь $N_2 - H_2 - NH_3$; △ — газов. смесь $H_2 - NH_3$; 8 — $p_0 = (97{,}0—99{,}8)\cdot10^{-3}$ атм

рис. 8, где показана зависимость скорости реакции от температуры, при постоянной начальной концентрации аммиака.

Константы скорости разложения аммиака k_2, рассчитанные по уравнению М. И. Темкина:

$$W = k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_H^{1,5}}$$

для различных газовых смесей, использованы при определении температурной зависимости процесса. Зависимость $\lg k_2$ от T^{-1} для разных газовых смесей представлена на рис. 9.

Определенные из наклона прямых этой зависимости значения кажущейся энергии активации разложения аммиака для всех смесей оказались весьма близкими и лежат в пределах 17,0—21,5 ккал/моль.

Сравнительно низкие величины кажущейся энергии активации, полученные нами, указывают на то, что на большой пористой грануле ($d \approx$ $\approx 9{,}0$ мм) кинетика реакции разложения искажается явлениями внутреннего переноса вещества. Определяющей стадией процесса в нашем случае является скорость диффузионного обмена внутри пористого катализатора, и процесс, таким образом, протекает в переходных кинетических режимах во всем исследованном интервале температур.

III. КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА НА ГЛАДКОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ ФОЛЬГЕ

С целью однозначного решения вопроса об определяющей роли внутреннего диффузионного обмена в процессе разложения аммиака на пористой грануле железо-аммиачного катализатора для сравнения изучена кинетика этой реакции также на плотной железной фольге «армко», на которой внутренние макродиффузионные процессы исключаются.

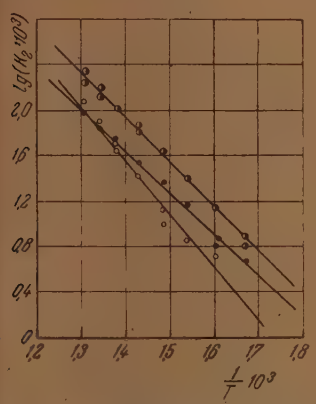


Рис. 9. Зависимость $\lg k_2$ от обратной температуры для реакции разложения аммиака на грануле катализатора. ○ — газов. смесь $N_2 - NH_3$; ◑ — газов. смесь $N_2 - NH_3$; ● — газов. смесь $N_2 - H_2 - NH_3$

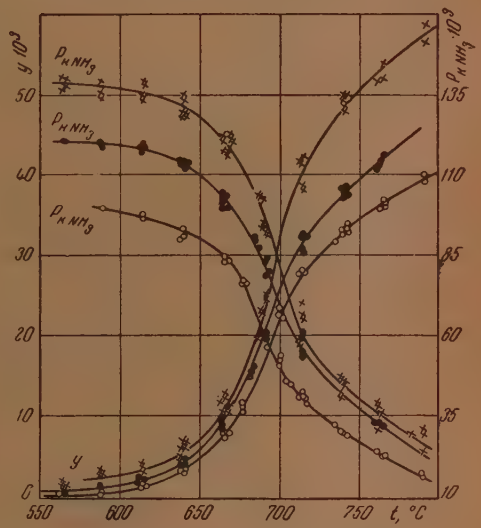


Рис. 10. Зависимость y и $p_{k,\,NH_3}$ от температуры для реакции разложения аммиака на железной фольге при разных концентрациях аммиака в смеси газов. Катализатор — железная фольга. Газов. смесь $N_2 - H_2 - NH_3$; × — $p_0 = 143{,}5 \cdot 10^{-3}$ атм; ● — $p_0 = 122{,}6 \cdot 10^{-3}$ атм; ○ — $p_0 = 101{,}1 \cdot 10^{-3}$ атм

Исследование велось в струе азотоводородоаммиачной смеси со скоростью потока газа 25,4 л/час. Концентрация аммиака менялась в пределах 10,1—14,4%. Полученные из опытных данных значения производительностей и конечного парциального давления аммиака приведены на рис. 10 в координатах $y - t$ и $p_{k,\,NH_3} - t$.

В этих и дальнейших расчетах мы ограничились температурами, при которых еще не проявляется каталитическое действие стенок кварцевого сосуда. При температурах выше 740—760° кварц уже вызывает незначительное разложение (5—16%), которое следует учитывать.

Количественная обработка опытных данных велась, как и ранее. Полученные в точках пересечения кривых значения y и p_{k,NH_3} являлись исходными при расчете количества разложившегося аммиака, парциального давления водорода, констант скоростей и порядка реакции.

Скорость реакции разложения аммиака на железной фольге сильно растет с повышением температуры опыта и начальной концентрации аммиака в газовой смеси. Процесс протекает как реакция первого порядка по отношению к аммиаку.

Константы скорости k_2 рассчитаны по уравнению первого порядка.

На рис. 11 данные представлены в координатах $\lg k_2$ от обратной температуры. Из наклона прямой этой зависимости рассчитано значение энергии активации разложения аммиака на железной фольге, которое оказалось равным 54,0 ккал/моль в интервале температур от 540 до 740°.

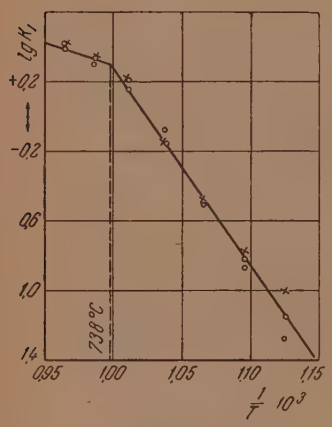


Рис. 11

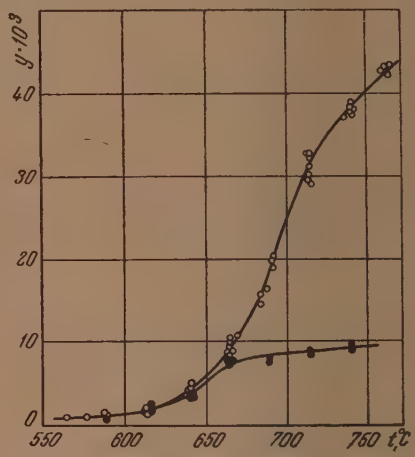


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость $\lg k_2$ от обратной температуры. Катализатор — железная фольга. Газов. смесь $N_2 - H_2 - NH_3$; × — $p_0 = 143{,}45 \cdot 10^{-3}$ атм; ● — $p_0 = 122{,}60 \cdot 10^{-3}$ атм; ○ — $p_0 = 101{,}10 \cdot 10^{-3}$ атм

Рис. 12. То же, что и на рис. 11. ○ — поток 25,4 л/час; ● — поток 4,09 л/час

Выше 740° скорость реакции разложения аммиака на железной фольге определяется внешним переносом реагирующего вещества и процесс переходит во внешнедиффузионную область. Переходные области в этом случае совершенно отсутствуют. Это подтвердилось исследованием зависимости скорости реакции от скорости потока газа.

Результаты этой серии опытов приведены на рис. 12 и 13.

Уменьшение скорости потока от 25,4 до 4,09 л/час не изменяет скорости реакции и энергии активации в кинетической области, но снижает скорость реакции в 3—4 раза во внешнедиффузионной области. Такое уменьшение скорости потока (приблизительно в 6 раз) приводит к снижению температуры перехода из внешнекинетической области во внешнедиффузионную на 63° (см. рис. 13).

Сравнение кинетики разложения и синтеза аммиака на техническом катализаторе и кинетики разложения аммиака на гладкой железной фольге позволило впервые однозначно установить определяющую роль процессов переноса вещества при разложении аммиака на техническом катализаторе.

Результаты этой работы подтвердили более резкое проявление внутреннего диффузионного торможения в процессе разложения аммиака на пористой грануле, чем при его синтезе. Нами установлено, что процесс разложения на пористой грануле протекает только в переходных кинетических режимах во всем интервале температур с кажущейся энергией активации 17,0—21,5 ккал/моль. Процесс синтеза на этом же катализаторе при

температурах 280—390° характеризуется высокой энергией активации разложения аммиака 61,0 ккал/моль, соответствующей кинетической области .Только выше 390° (в интервале 390—550°) процесс синтеза искажается диффузионными явлениями и протекает в переходных областях. На гладкой железной фольге, где влияние процессов внутреннего переноса вещества заведомо исключено, разложение аммиака протекает во внешнекинетической области с энергией активации ~54, 0 ккал, которая достаточно близка к энергии активации разложения 61, 0 ккал/моль (рассчитанной по данным синтеза), полученной нами во внутреннекинетической области на пористом катализаторе.

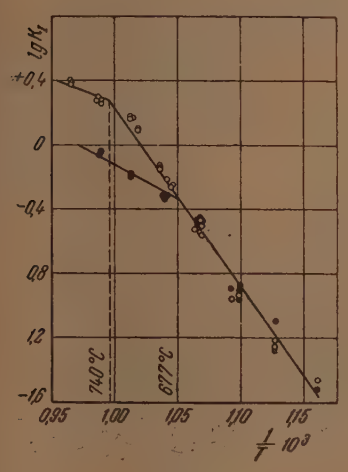


Рис. 13

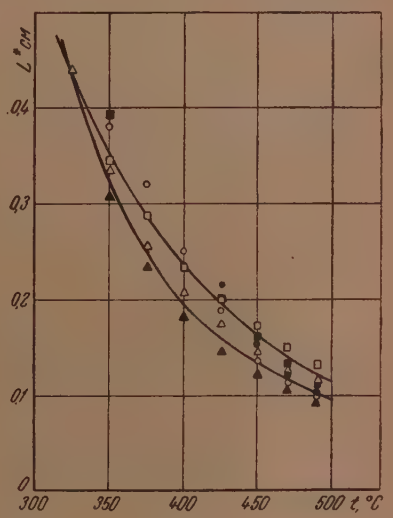


Рис. 14

Рис. 13. См. подпись рис. 11. Газов. смесь $N_2 - H_2 - NH_3$; ○ — скорость потока 25,40 л/час.; ● — скорость потока 4,09 л/час.

Рис. 14. Зависимость глубины работающего слоя от температуры для процесса разложения аммиака на грануле. Газов. смесь $N_2 - NH_3$; △ — $p_0 = 97{,}1 \cdot 10^{-3}$ атм; ▲ — $p_0 = 56{,}0 \cdot 10^{-3}$ атм; газов. смесь $N_2 - H_2 - NH_3$; □ — $99{,}8 \cdot 10^{-3}$ атм; ■ — $57{,}8 \cdot 10^{-3}$ атм; газов. смесь $H_2 - NH_3$; ○ — $96{,}7 \cdot 10^{-3}$ атм; ● — $56{,}2 \cdot 10^{-3}$ атм

Существование внутренней переходной области при разложении аммиака на пористой грануле подтверждается наличием следующих характерных для нее зависимостей, рассчитанных из опытных данных.

Во-первых, значение безразмерного параметра $r_0\sqrt{k/D}$ при различных температурах изменялось в пределах 1,01—3,38, тогда как для кинетической области $r_0\sqrt{k/D} \ll 1$.

Во-вторых, глубина работающего слоя гранулы технического катализатора резко падает с температурой, достигая 0,10—0,16 см при температурах 450—500° для различных газовых смесей (рис. 14).

В-третьих, градиент концентрации по глубине гранулы показывает, что с повышением начальной концентрации аммиака (в пределах одной газовой смеси) перепад концентраций по радиусу увеличивается (рис. 15).

Для каждой сферы внутри гранулы, как показано на рис. 16, перепад концентраций по радиусу тем быстрее уменьшается с ростом температуры, чем больше глубина этой сферы.

Характер распределения концентраций по радиусу при температурах 450, 470 и 490° (рис. 15) указывает на то, что каталитический процесс про-

исходит в поверхностном слое гранулы. В остальной части гранулы разложение аммиака практически не идет.

Таким образом, сравнительным исследованием реакции разложения аммиака на железных катализаторах (гранула и железная фольга) одно-

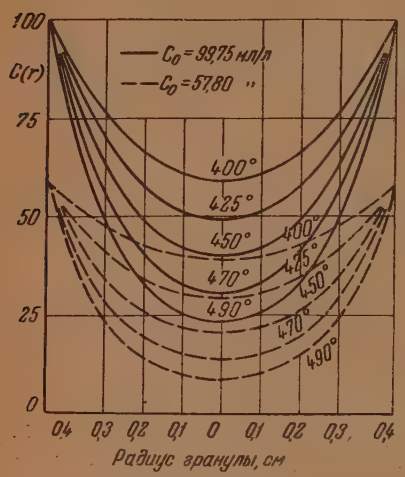


Рис. 15. Распределение концентраций по глубине гранулы для процесса разложения аммиака. $N_2 - H_2 - NH_3$

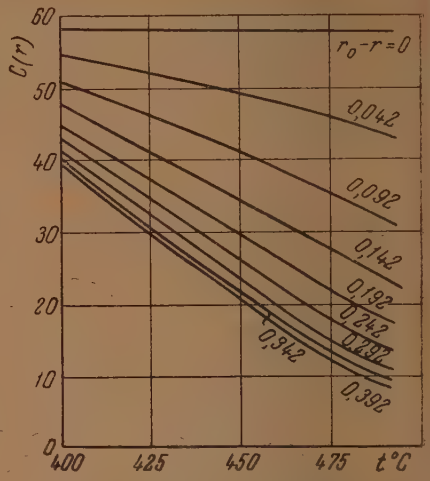


Рис. 16. Распределение концентраций в зависимости от температуры (для различной глубины сферы гранулы). Гранула технического катализатора. Газов. смесь $N_2 - H_2 - NH_3$; $c_0 = 57{,}8$ мл/л

значно выяснена роль внутреннего диффузионного торможения в процессах синтеза и разложения аммиака, протекающих на промышленных катализаторах.

ВЫВОДЫ

1. Сравнительное исследование кинетики разложения аммиака на железной пористой грануле и гладкой железной фольге «армко» показало, что:

а) Наблюдаемая скорость этой реакции в интервале температур от 290 до 500° определяется диффузионным обменом в пористой грануле. Процесс протекает только в переходных кинетических режимах, с кажущейся энергией активации 17,5—21,0 ккал/моль.

В процессе разложения аммиака участвует лишь незначительный слой катализатора 0,16—0,20 см; остальная часть гранулы $d \approx 9{,}0$ мм практически в катализе не участвует.

б) Реакция разложения аммиака на гладкой железной фольге в интервале температур от 540 до 740° протекает во внешнекинетической области с энергией активации разложения 54 ккал/моль. Выше 740° процесс переходит во внешнедиффузионную область. Здесь в соответствии с теорией наблюдается зависимость скорости реакции от величины потока газовой смеси.

2. В процессе разложения аммиака на железной фольге переходные области практически отсутствуют, тогда как на пористой грануле таковые только и имеют место.

3. Результаты исследования кинетики синтеза аммиака в потоке на пористой грануле железного катализатора согласуются с данными, полученными в квазидинамической системе [2]. Эти данные показывают, что процесс образования аммиака на грануле железного катализатора раз-

мера $d \approx 9{,}0$ мм при температурах ниже 390° протекает во внутренней кинетической области с энергией активации разложения 61,0 ккал/моль. При оптимальных температурах синтеза аммиака процесс определяется диффузионным обменом в пористой грануле и протекает в переходных областях.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
9.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин и С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 927, 1947.
2. М. Т. Русов О. А. Стрельцов и Ц. В. Певзнер. Сб. «Катализ», Изд-во АН УССР, 1950, стр. 164.
3. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АММИАКА МЕТОДОМ ДИАФРАГМ

В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская и Ц. В. Певзнер

В работах отдела катализа Института физической химии им. Л. В. Писаржевского [1] было показано несомненное влияние на процесс синтеза аммиака на технических катализаторах макрокинетических факторов. Явления переноса не только снижают степень использования внутренней поверхности куска катализатора, но искажают кинетические закономерности. Так как до последнего времени при анализе экспериментального материала для вывода кинетических уравнений не считались с возможностью таких искажений, необходимо было подвергнуть проверке существующие представления о кинетике процесса методом, позволяющим проводить количественный учет влияния макрофакторов и их исключение. Таким методом является метод диафрагм, разработанный и описанный нами ранее [2—4].

Наиболее обоснованным кинетическим уравнением для процесса синтеза аммиака является уравнение, выведенное М. И. Темкиным и В. М. Пыжевым [5] и подвергнутое дальнейшему уточнению в ряде работ М. И. Темкина с сотрудниками [6—8], однако без учета возможного влияния макрофакторов. В настоящей работе мы, положив в основу представления М. И. Темкина о кинетике процесса, вывели уравнение, учитывающее влияние макрофакторов и доступное для проверки методом диафрагм, экспериментально изучили методом диафрагм кинетику процесса синтеза и сопоставили результаты с данными, полученными без учета влияния макрофакторов.

ВЫВОД И ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ НА ДИАФРАГМЕ ИЗ ПОРИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА В ОПЫТАХ С ЗАМКНУТЫМ ОБЪЕМОМ

Взята диафрагма сечения S см² и толщиной r см. С одной стороны ее омывает со скоростью V мл/сек газовая смесь, столь хорошо перемешиваемая, что концентрации компонентов у внешней поверхности каждого участка диафрагмы равны концентрациям их в отходящем газе C_0. Противоположная сторона диафрагмы обращена в замкнутый объем, в котором при помощи циркуляционного насоса создается также хорошее перемешивание. Имеется приспособление, позволяющее отбирать пробы из этого замкнутого объема без нарушения в нем давления и концентрации и определять последние $C_{кон}$.

Сначала выведем уравнение в общем виде: пусть уравнение скорости процесса для идеальной кинетической области соответствует выражению:

$$\frac{dc}{dt} = -kf(c);$$

где k — объемная удельная константа скорости, т. е. отнесенная к единице объема катализатора.

Своеобразием условий метода диафрагм (так же как и проточно-циркуляционного метода, предложенного М. И. Темкиным с сотрудниками [8]), является независимость концентрации c в каждом опыте как от времени (в отличие от статических методов), так и от расположения данного элемента внешней поверхности относительно потока газа (в отличие от обычных динамических методов исследования в струе). Концентрацию

газов на выходе при этом поддерживают искусственно постоянной и, благодаря хорошим условиям перемешивания, такая же, практически, концентрация имеется у каждой точки внешней поверхности диафрагмы. Поэтому дифференциальная форма выражения для скорости процесса теряет смысл*. Скорость химической реакции здесь величина постоянная для данного опыта и, будучи отнесена к единице объема катализтора, может быть выражена уравнением:

$$W_0 = \frac{\Delta c V}{v} = f(c),$$

где Δc — разность концентраций продукта на входе и на выходе, V — объем реагирующей смеси, проходящей в единицу времени (в условиях практической неизменности объема при реакции, как в нашем случае), v — объем катализатора. Производительность всей диафрагмы в стационарных условиях будет

$$W = W_0 \cdot V = kSrf(c).$$

Рассмотрим теперь производительность бесконечно тонкого слоя катализатора, прилегающего к внешней стороне диафрагмы. В пределах этого слоя, толщиной dr, концентрацию c можно считать постоянной:

$$dW = kSf(c)\,dr. \tag{1}$$

Расходуемое количество вещества пополняется за счет диффузии газа извне, что по закону Фика соответствует выражению

$$dW = -D^* S \frac{d^2c}{dr^2}\,dr, \tag{2}$$

где D^* — эффективный коэффициент диффузии газа сквозь диафрагму.

Приравнивая (1) и (2), получим

$$\frac{d^2c}{dr^2} = \frac{k}{D^*} f(c),$$

что, после интегрирования в пределах от нуля до dc/dr и от c_0 до $c_{кон}$, дает

$$\frac{dc}{dr} = \pm \sqrt{\frac{2k}{D^*}} \sqrt{\int_{c_0}^{c_{кон}} f(c)\,dc}.$$

Учитывая, что производительность катализатора равна количеству газа, диффундирующего через внешнюю поверхность внутрь диафрагмы, т. е. что

$$W = -D^* S \frac{dc}{dr}, \tag{3}$$

получаем

$$W = \pm S\sqrt{2kD^*} \sqrt{\int_{c_0}^{c_{кон}} f(c)\,dc}. \tag{4}$$

Чтобы применить это общее уравнение к случаю синтеза аммиака, примем за исходное кинетическое уравнение в идеальных условиях уравнение М. И. Темкина и В. М. Пыжева [5] в форме, данной для проточно-

* Неучет этого обстоятельства в прежней нашей работе [4] привел к ошибочному включению величины скорости потока газа V в правую часть уравнения (1) и, отсюда во все последующие уравнения упомянутой статьи, что, не меняя выводов работы, отразилось на несоответствии в размерностях полученных уравнений.

циркуляционного метода [8] *:

$$W_0 = k_1 \frac{c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}}{c_{NH_3}} - k_2 \frac{c_{NH_3}}{c_{H_2}^{1,5}}, \tag{5}$$

причем и здесь k_1 и k_2 будем относить к 1 см³ катализатора. Если процесс изучается, как в нашем случае, при атмосферном давлении, концентрации c_{N_2} и c_{H_2} можно считать постоянными вплоть до достижения равновесия, так как равновесная концентрация аммиака (c_p) мала. Учтя при этом, что

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_p^2}{c_{H_2}^3 c_{N_2}}$$

и

$$k_2 = k_1 c_{N_2} c_{H_2}^3 \frac{1}{c_p^2},$$

равнение (5) можно легко преобразовать в уравнение

$$W_0 = k_1 c_{N_2} c_{H_2}^{1,5} \left(\frac{1}{c} - \frac{c}{c_p^2} \right), \tag{6}$$

где символами c и c_p заменим для краткости c_{NH_3} и c_{NH_3} равновесное. Отсюда

$$f(c) = c_{N_2} c_{H_2}^{1,5} \left(\frac{1}{c} - \frac{c}{c_p^2} \right)$$

и уравнение (4) после подстановки $f(c)$:

$$W = \pm S \sqrt{2kD^* c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}} \sqrt{\int_{c_0}^{c_{кон}} \left(\frac{1}{c} - \frac{c}{c_p^2} \right) dc}.$$

После интегрирования и небольших преобразований:

$$W = S \sqrt{k_1 D^* c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}} \sqrt{\left(\frac{c_0^2}{c_p^2} - \ln \frac{c_0^2}{c_p^2} \right) - \left(\frac{c_{кон}^2}{c_p^2} - \ln \frac{c_{кон}^2}{c_p^2} \right)}.$$

Заменив отношения c/c_p через z с соответствующими индексами, получим

$$W = S \sqrt{k_1 D^* c_{H_2}^{1,5} c_{N_2}} \sqrt{(z_0^2 - \ln z_0^2) - (z_{кон}^2 - \ln z_{кон}^2)}; \tag{7}$$

где z_0 и $z_{кон}$ — относительные выходы аммиака (степень приближения к равновесию) у внешней стороны диаграммы (z_0) и в замкнутом объеме ($z_{кон}$). Это и является искомым уравнением, пользование которым особенно удобно вследствие безразмерности входящих переменных величин. Оно является общим для всех режимов, при которых можно не принимать во внимание торможение внешней диффузией, т. е. охватывает «область Зельдовича», внутреннепереходную и внутреннекинетическую по принятой классификации.

В «области Зельдовича», в которой $z_{кон} = 1$, уравнение упрощается

$$W = S \sqrt{k_1 D^* c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}} \sqrt{z_0^2 - \ln z_0^2 - 1}. \tag{8}$$

* Значения парциальных давлений заменим пропорциональными им значениями относительных концентраций (количество миллилитров газа в 1 мл смеси при данных условиях).

Для сопоставления преобразуем соответствующим образом уравнение М. И. Темкина и В. М. Пыжова [5], выведенное без учета макрофакторов, заменив c через zc_p и учтя, что

$$c_p = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} c_{N_2} c_{H_2}^3}, \quad \text{а} \quad W_0 = \frac{W}{v} = \frac{W}{Sr},$$
$$W = Sr\sqrt{k_1 k_2 c_{N_2}}\,\frac{1-z^2}{z}. \tag{9}$$

В то время как уравнение (7) охватывает кинетику процесса от внутреннекинетической до внешнепереходной областей, уравнения (8) и (9) могут описывать лишь части этого диапазона. При этом уравнение (8) является точным для «области Зельдовича» и может распространяться

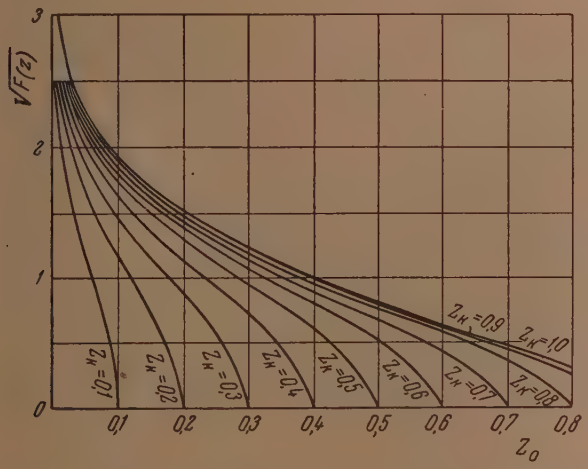


Рис. 1. График функции $\sqrt{(z_0^2 - \ln z_0^2)(z_{кон}^2 - \ln z_{кон}^2)}$: от z_0 при разных значениях z_k

в качестве приближенного уравнения в области более низких температур [3, 4], уравнение же (9) является только приближенным уравнением, пределы применимости которого должны быть специально установлены.

Оценку возможности пользования уравнением (8) вместо (7) вне рамок «области Зельдовича», т. е. когда $z_{кон} < 1$, можно сделать из рассмотрения рис. 1, на котором приведены графики функции $\sqrt{(z_0^2 - \ln z_0^2) - (z_{кон}^2 - \ln z_{кон}^2)}$ для разных значений $z_{кон}$. Как видно, замена истинного значения функции для некоторого $z_{кон}$ значением ее при $z_{кон} = 1$ приводит к тем меньшей ошибке, чем меньше z_0. Если ограничиться степенью приближения 95% (5% ошибки), то уравнением (8) можно пользоваться вместо (7) для $z_{кон} = 0,9$ при $z_0 < 0,7$; для $z_{кон} = 0,8$ при $z_0 < 0,4$; для $z_{кон} = 0,7$ при $z_0 < 0,2$.

Все же можно прийти к выводу, что при не очень малых степенях превращения z_0 применение уравнения (8) довольно резко ограничено «областью Зельдовича» ($z_{кон} = 1$).

Для выяснения пределов применимости уравнения (9), соответствующего внутреннекинетической области, в которой $z_{кон} \to z_0$, необходимо провести анализ, метод которого изложен в общем виде в нашей работе [4].

В уравнении (7) заменим W через $-D^* S \frac{dc}{dr}$ (3), $\frac{z_{\text{кон}}}{z_0}$ через α. Уравнение примет вид:

$$\frac{d\alpha}{dr} = \frac{1}{z_0 c_{\text{р}}} \sqrt{\frac{k_1 c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}}{D^*}} \sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от 1 до α и от 0 до r, получаем

$$\int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}} = \frac{r}{z_0 c_{\text{р}}} \sqrt{\frac{k_1 c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}}{D^*}}. \tag{10}$$

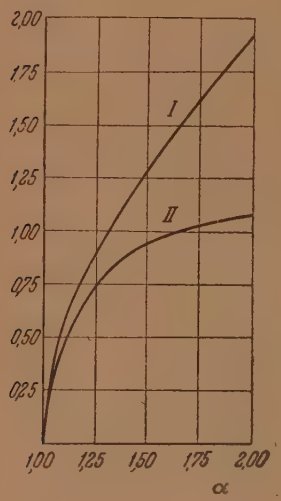


Рис. 2. График функций:

$$\int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}} \quad \text{(кривая } I\text{)}$$

и

$$\frac{1}{1-z_0^2} \sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2} \quad \text{(кривая } II\text{)}$$

при $z_0 = 0{,}5$

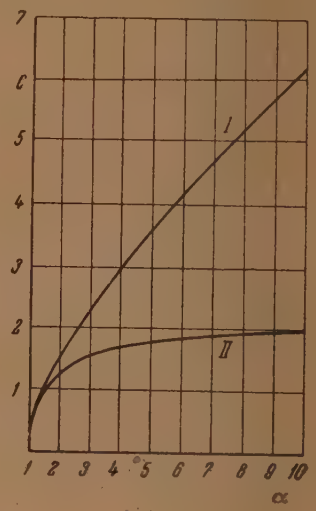


Рис. 3. График функций:

$$\int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}} \quad \text{(кривая } I\text{)}$$

и

$$\frac{1}{1-z_0^2} \sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2} \quad \text{(кривая } II\text{)}$$

при $z_0 = 0{,}1$

Нетрудно убедиться, что если

$$\int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}} = \frac{1}{1-z_0^2} \sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}, \tag{11}$$

то уравнение (7) тождественно с уравнением (9). Действительно, представим уравнение (7) в форме

$$W = S \sqrt{k_1 D^* c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}} \sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}$$

и заменим $\sqrt{z_0^2 (1-\alpha^2) + \ln \alpha^2}$ его значением из (11), а выражение для интеграла — из (10). Получим после сокращения, учтя при этом, что $c_{\text{р}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}}$, выражение (9):

$$W = Sr \sqrt{k_1 k_2 c_{N_2}} \frac{1-z_0^2}{z_0}.$$

Таким образом наша задача отыскания пределов применимости уравнения (9) сводится к выяснению того, насколько α должна отличаться от единицы, чтобы уравнение (11) не могло удовлетворяться с достаточным приближением (рис. 2, 3).

На рис. 2 и 3 приведены графики функций левой и правой частей уравнения (11) для $z_0 = 0{,}5$ и $z_0 = 0{,}1$. Из этих графиков видно, что уравнение (11) справедливо с достаточным приближением при значениях $\alpha > 1$ в очень небольшом диапазоне, причем диапазон этот зависит от величины z_0. Даже если удовлетвориться степенью точности 85% (ошибка не более 15%), применение уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжова без учета влияния макрофакторов допустимо, как это видно из анализа графиков, при перепаде концентраций между центром куска и объемом газа ($c_{кон} - c_0$) не больше $0{,}1c_p$ при данной температуре.

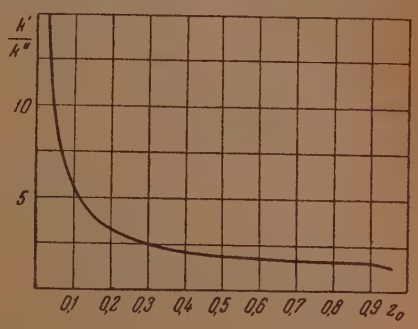


Рис. 4. Отношение k'/k'' как функция z_0

Как будет показано дальше, в практических условиях исследования кинетики процесса синтеза на технических железных активных катализаторах соблюдение указанных условий можно ожидать лишь при низких температурах (ниже 400—420°) на достаточно мелких кусках катализатора. В то же время в ряде работ достаточно удовлетворительное согласие с опытом уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжова без учета макрофакторов было найдено вне этих пределов, при больших степенях превращения, что требует объяснения.

Перепишем уравнения (8) и (9) в виде:

$$W = k'\sqrt{z_0^2 - \ln z_0^2 - 1}, \tag{12}$$

$$W = k''\,\frac{1 - z_0^2}{z_0}. \tag{13}$$

Если в некотором интервале значений z_0 оба уравнения дают совпадение с опытом (постоянство констант), то отношение

$$\frac{1 - z_0^2}{z_0\sqrt{z_0^2 - \ln z_0^2 - 1}} = \frac{k'}{k''}$$

должно быть величиной постоянной в этом интервале.

На рис. 4 приведен график k'/k'' как функции z_0. Мы видим, что в пределах z_0 от 0,4 до 0,8 отношение k'/k'' изменяется мало и только при более низких значениях z_0 начинает резко возрастать. Таким образом, проверяя уравнение (9) в пределах этих значений z_0, а это именно и имело место в указанных работах, могли получать удовлетворительное постоянство константы k'', из чего делали ошибочный вывод о применимости уравнения (5). Очевидно, проверку справедливости уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжова следует проводить с учетом возможного влияния макрофакторов, т. е. в форме уравнения (7), что и сделано в данной работе при помощи метода диафрагмы.

Исследование проводилось на диафрагмах как из сплошного куска технического плавленого катализатора, так и из таблетированного и агломерированного порошка его. В этой статье использованы данные, полученные на диафрагме, спрессованной из мелкого порошка (сито № 40) обычного дважды промотированного катализатора и спеченной затем при температуре 1200°.

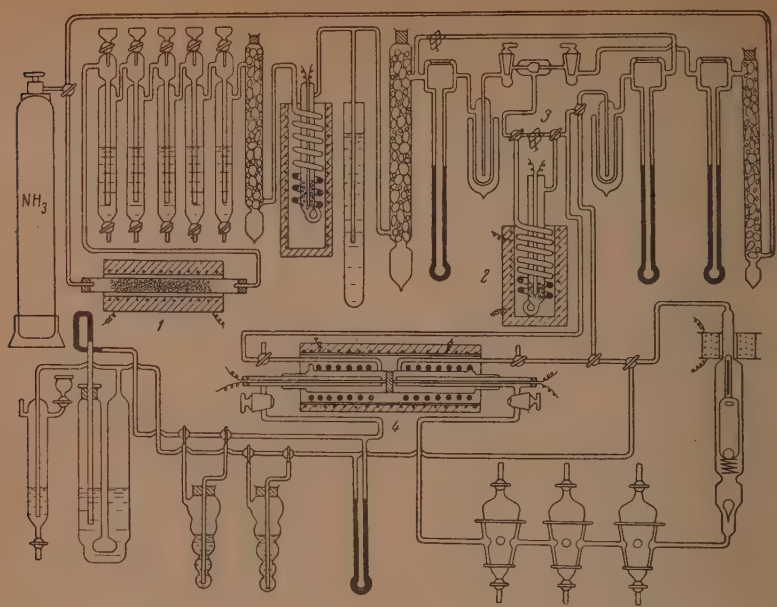


Рис. 5. Схема установки для исследования кинетики синтеза аммиака по методу диафрагм: *1* — крекер; *2* — форконтакт; *3* — дозировочный вентиль; *4* — диафрагма

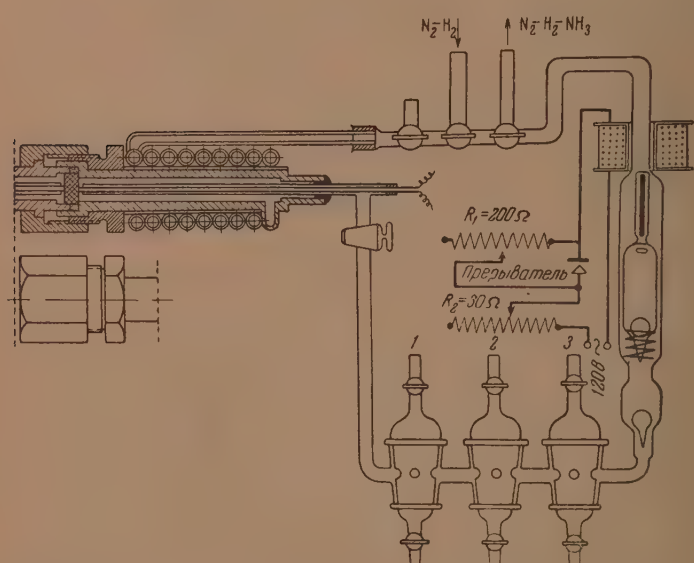


Рис. 6. Конструкция реактора и циркуляционной части прибора. Объем — *1* — $V_1 = 160{,}6$; *2* — $V_2 = 166$; *3* — $V_3 = 155$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводилось в установке, схема которой приведена на рис. 5. Катализатор в форме цилиндрической таблетки диаметром 2,4 см и толщиной $r = 0{,}69$ см помещался в реакционном сосуде из нержавеющей стали в виде диафрагмы и уплотнялся тальком. Более подробно конструкция сосуда показана на рис. 6.

Обе стороны диафрагмы могли быть омываемы отдельными потоками реакционной газовой смеси, подогреваемой до поступления на катализатор в стальных змеевиках, навитых на реакционный сосуд. Давление по обе стороны диафрагмы поддерживалось одинаковым при помощи маностата, контролируемого дифференциальным манометром. Правая часть реакционного сосуда могла отключаться от подачи реакционной смеси и замыкаться в цикл из циркуляционного насоса и трех полых кранов-пробоотборников с калиброванными объемами (рис. 6). Введение циркуляционного насоса обеспечивало беспрерывное перемешивание газовой смеси в замкнутом объеме и постоянное омывание ею диафрагмы во время опыта. Краны-отборники проб были устроены таким образом, что отключение каждого из них от системы путем поворота на 90° не препятствовало циркуляции газа и позволяло отобрать газ и проанализировать на содержание накопившегося в нем аммиака, не нарушая условий проведения опыта в остальном объеме цикла.

Азотоводородная смесь получалась крекированием аммиака и подвергалась обычной тщательной очистке. Для добавки к исходной смеси аммиака служил продуцирующий форконтакт (рис. 5). При помощи двух трехходовых кранов он мог включаться либо отключаться от системы. Форконтакт заключал слой технического катализатора синтеза аммиака (в виде зерен 2–3 мм) высотой 20 мм и такого же диаметра. Температура катализатора поддерживалась постоянной ~450°. При этой температуре и применявшихся скоростях потока газа через катализатор концентрация образовавшегося аммиака приближалась к равновесной. Для регулирования концентрации добавляемого аммиака имелся винтовой зажим, при помощи которого часть азотоводородной смеси можно было пропускать, минуя форконтакт. Концентрация аммиака в исходной смеси определялась аналитически.

На вмонтированной диафрагме определялся эффективный коэффициент диффузии в невосстановленном катализаторе, затем производилось восстановление катализатора при омывании обеих сторон диафрагмы азотоводородной смесью со скоростью 285 мл/мин. Режим восстановления: 350° — 10 час., 400° — 15 час., 450° — 20 час., 480—500° — 15 час., всего 60 час. После восстановления на катализаторе изучалась кинетика процесса и измерялся эффективный коэффициент диффузии в восстановленном катализаторе.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Для определения скорости диффузии ($W_{\text{дифф}}$) одна сторона диафрагмы омывалась аммиаком, а противоположная — азотоводородной смесью со скоростью потока 285 мл/мин. Продиффундировавший через диафрагму аммиак уносился азотоводородной смесью и улавливался титрованным раствором серной кислоты до нейтрализации последней. Эффективный коэффициент диффузии (D^*) вычислялся из данных опытов по уравнению Фика

$$W_{\text{дифф}} = -D^* S \frac{c_0 - c}{r},$$

где c_0 и c — концентрации аммиака на разных сторонах диафрагмы.

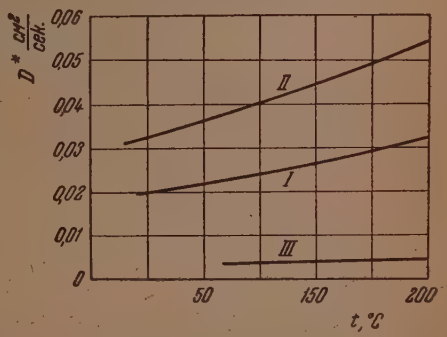


Рис. 7. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии аммиака D^* от температуры: *I* — таблетированный невосстановленный катализатор; *II* — таблетированный восстановленный; *III* — один из образцов плавленого восстановленного катализатора

На рис. 7 приведены результаты, полученные на катализаторе до и после восстановления. На этом же рисунке приведены для сравнения результаты измерений на одном из образцов плавленого восстановленного катализатора (диафрагма вырезана из цельного куска).

Во избежание разложения аммиака измерения производились только до температуры 150°. При дальнейших кинетических расчетах производилась экстраполяция значений D^* до температур кинетических опытов по эмпирической формуле

$$\frac{D_1^*}{D_2^*} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1,45}.$$

Для большей уверенности в правильности экстраполяционной формулы были проведены измерения эффективного коэффициента диффузии углекислого газа для другого аналогичного образца невосстановленного катализатора в области температур 200—550°. Результаты представлены на рис. 8. Как видно из рисунка и для углекислоты зависимость D^* от температуры имеет то же значение показателя степени.

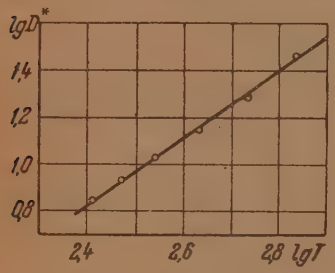


Рис. 8. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии углекислого газа на таблетированном невосстановленном катализаторе синтеза аммиака

$D^* = D_0T^n$; $n = 1,44$

Как показало специальное исследование[9], агломерированный катализатор до восстановления представляет собой тело, состоящее из сплошных частичек плавленого катализатора (уд. вес около 5,2) с порами между ними, средний размер которых 10^{-4} см. Общий объем этих пор составляет 33—36% объема куска. Через эти поры осуществляется диффузия в невосстановленном катализаторе; так как средний диаметр пор больше средней длины пробега молекул при атмосферном давлении, имеет место, повидимому, преимущественно нормальная диффузия, о чем свидетельствует также значительный температурный коэффициент ее, который лишь немного ниже, чем для обычной диффузии газа в газ.

После восстановления к этим порам добавляются поры, открывающиеся в зернах катализатора, что приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии. Размер этих пор, как установлено исследованием диафрагмы из плавленого катализатора, имеет порядок, меньший средней длины пробега молекул, в результате чего в них преобладает кнудсеновская диффузия.

Температурная зависимость суммарного эффективного коэффициента диффузии тем не менее близка, как показали наши опыты, к таковой, найденной для невосстановленного катализатора. Абсолютные значения D^* в таблетированных катализаторах на порядок величины выше, чем в плавленых.

В табл. 1 сведены данные об исследованной диафрагме, которые будут использованы в дальнейшем.

Таблица 1

Диаметр d (см)	Площадь сечения S' (см²)	Толщина r (см)	Объем V (см³)	Вес невосстанов. катализатора (г)	Пористость (%)	$D^*\left(\frac{см^2}{сек.}\right)$ в невосстан. катализат.	$D^*\left(\frac{см^2}{сек.}\right)$ в восстан. катализат.
2,4	4,52	0,69	3,12	10,858	33	$5,1\cdot10^{-6}T^{1,45}$	$8,5\cdot10^{-6}T^{1,45}$

РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 9—12 нанесены экспериментальные точки c_0 и $c_{кон}$, полученные для чистой стехиометрической азотоводородной смеси (рис. 9) и для смеси с добавками к исходной смеси 0,0092, 0,0175 и 0,0336% аммиака.

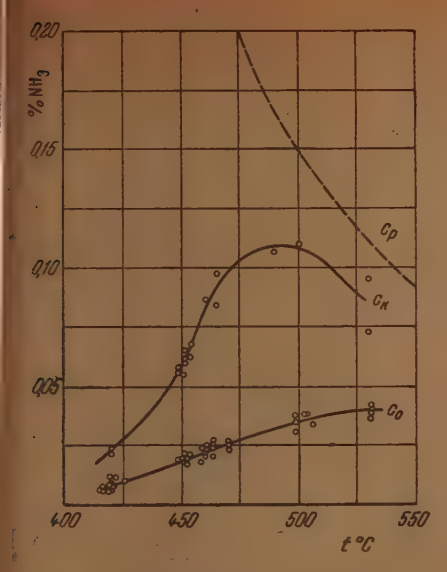


Рис. 9. Концентрации аммиака в проточной (c_0) и замкнутой ($c_{кон}$) части реактора как функции температуры. Исходная смесь не содержала аммиака, скорость потока 4,76 мл/сек.

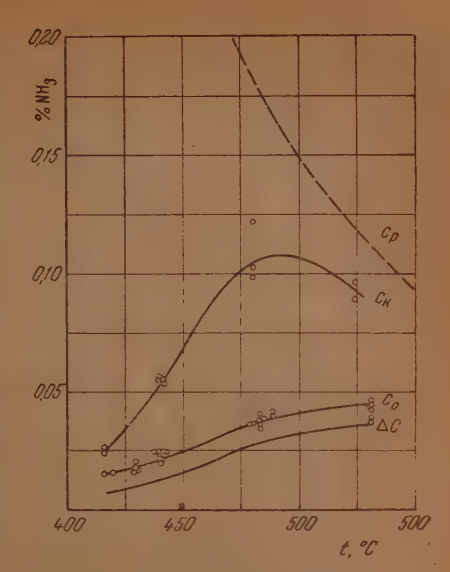


Рис. 10. Концентрации (c_0) и ($c_{кон}$) как функции температуры при концентрации аммиака на входе — $c_{нач}$=0,0092%. Кривая Δc соответствует $c_0 - c_{нач}$. Скорость потока $v = 4{,}76$ мл/сек.

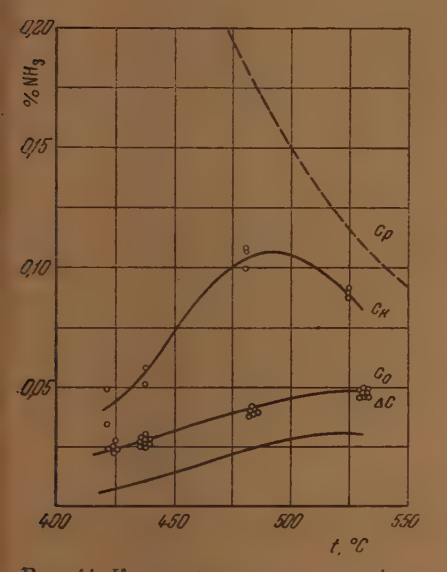


Рис. 11. Концентрации c_0, $c_{кон}$ и $\Delta c = c_0 - c_{нач}$ как функции температуры: $c_{нач} = 0{,}0175\%$, $v = 4{,}76$ мл/сек.

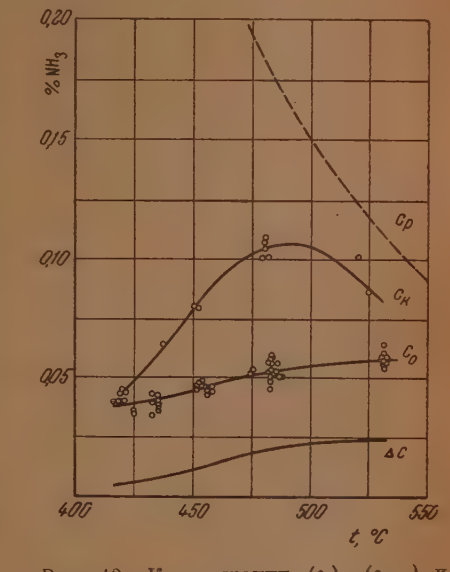


Рис. 12. Концентрации (c_0), ($c_{кон}$) и $\Delta c = c_0 - c_{нач}$ как функции температуры; $c_{нач} = 0{,}0336$, $v = 4{,}76$ мл/сек.

Таблица 2

t°C	420	450	465	480	500	530
D^*(см²/сек.)	0,112	0,119	0,123	0,127	0,132	0,138
$k_1 \cdot 10^6$	0,23	0,71	1,17	1,84	3,48	8,00

Кривые $c_0 - t$ и $c_{кон} - t$ на всех графиках построены по уравнению (7) с одинаковыми значениями констант $k' = S\sqrt{k_1 D^* c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}}$ для всех изученных концентраций. Значения этих констант, как функция температуры, показаны на рис. 13.

Пунктирными кривыми на рис. 9—12 нанесены равновесные концентрации аммиака, рассчитанные из теоретических значений констант равновесия. На рис. 10—12 нанесены также кривые разностей между концентрацией аммиака на выходе и входе в проточную часть прибора Δc_0. Умножая эти значения на скорость потока, которая во всех опытах равнялась 4,76 мл/сек., получаем величины производительности для каждой температуры (W). Значения W для опытов без добавок аммиака (рис. 9), естественно, получим умножением на 4,76 значений c_0. Несмотря на некоторый разброс экспериментальных точек, они достаточно удовлетворительно располагаются относительно нанесенных кривых. Очевидно, уравнение (7) правильно описывает кинетику процесса в условиях метода диафрагм.

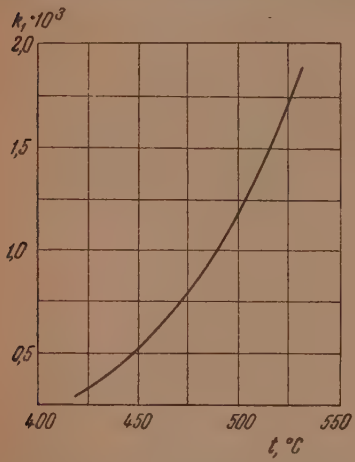


Рис. 13. Значение $k' = S\sqrt{k_1 D^* c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}}$ в зависимости от температуры

В табл. 2 приведены значения констант скоростей k_1, рассчитанных из найденных величин k', значений $D^* = 8{,}5 \cdot 10^{-6} T^{1{,}45}$, учитывая, что $S = 4{,}52$ см², $c_{N_2} \approx 0{,}25$ мл/см³, $c_{H_2} \approx 0{,}75$ мл/см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из кривых рис. 9—12 видно, что концентрация аммиака в замкнутом объеме (что приблизительно соответствует центру куска с радиусом 0,69 см) даже при 420° значительно выше, чем в потоке. Это дает наглядное подтверждение правильности представлений о большом значении макрокинетических факторов в процессе синтеза аммиака даже на таких пористых контактах, как исследованный. Очевидно, на обычных плавленых катализаторах, для которых эффективный коэффициент диффузии при атмосферном давлении на порядок величины ниже, эти факторы влияют еще заметнее.

Уже при 450° значения $c_{кон} - c_0$ значительно превосходят 0,1 c_p, т. е. не отвечают условию хотя бы приблизительной пригодности уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжева для описания экспериментальных данных без учета влияния макрофакторов. Действительно, при подстановке экспериментальных значений W и c_0 непосредственно в уравнение (13) получаются константы, разные для различных c_0 и не укладывающиеся в уравнение Аррениуса (рис. 14).

Напротив, как видно из графиков рис. 9—12, уравнением (7) экспериментальные данные удовлетворительно описываются при всех темпера-

турах с постоянной для каждой температуры константой k_1, что указывает на справедливость как уравнения (7) в условиях, осложненных диффузией, так и уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжева (5) в условиях, свободных от диффузионного торможения.

На рис. 15 нанесены $\lg k_1$ против $1/T$. Точки строго укладываются на одну прямую во всем диапазоне температур. Наклон соответствует теплоте активации 36 ккал для процесса синтеза.

Если вместо констант из уравнения (7) отложить на графике $\lg W$ против $1/T$, получаем обычные прямые с изломом (рис. 16). Совершенно очевидно, что этот излом есть следствие неучета влияния макрофакторов.

Все это подтверждает наш вывод о большой чувствительности уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжева к влиянию макрофакторов. Неучет этого обстоятельства приводил часто к противоречивым результатам при попытке экспериментально проверить правильность уравнения и к заниженным значениям «кажущихся» теплот активации (14 ккал). В действительности теплота активации значительно выше (35—36 ккал для синтеза, 60—62 ккал для разложения). Это подтверждается также результатом работ по разложению аммиака, в которых применялись непористые металлические катализаторы [10]. В выполненной недавно в нашей лаборатории работе [11] по кинетике синтеза аммиака на специально приготовленном железном промотированном катализаторе с очень тонким активным слоем на гладкой железной фольге, где исключена была возможность

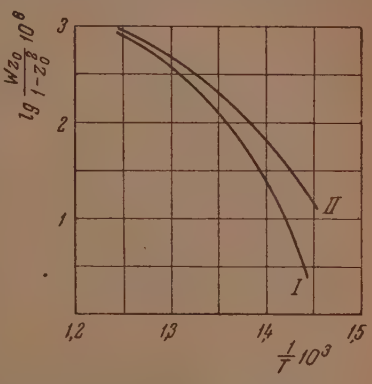


Рис. 14. Кривые $\lg k''$ [из уравнения (13)] — $\frac{1}{T}$, *I*—для чистой стехиометрической смеси; *II* — с добавкой к исходной смеси 0,0336 % аммиака

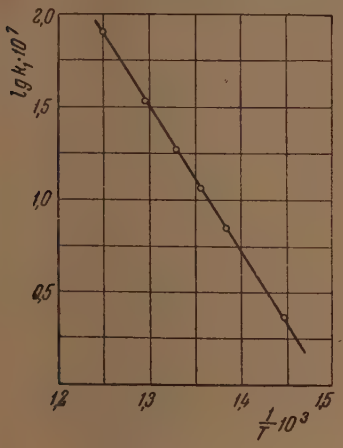


Рис. 15. Зависимость $\lg k_1$ [из уравнения (7)] от $\frac{1}{T}$ для всех концентраций смеси $E_1 = 36$ ккал

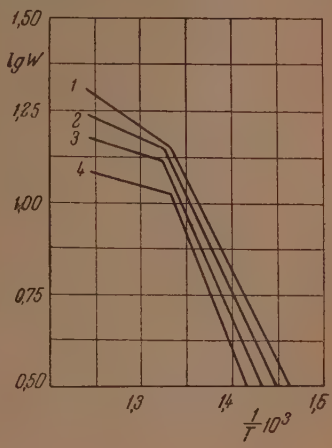


Рис. 16. Кривые $\lg W$ — $\frac{1}{T}$. Соответствующие концентрации добавленного аммиака. ($c_{нач}$): *1* — $c_{нач} = 0$; *2* — $c_{нач} = 0{,}092$; *3* — $c_{нач} = 0{,}175$; *4* — $c_{нач} = 0{,}0336$

влияния внутреннего переноса, получены значения теплот активации синтеза 32—34 ккал., причем, как и следовало ожидать, данные описывались уравнением М. И. Темкина и В. М. Пыжева.

Как известно, величина теплоты активации разложения аммиака была не только получена экспериментально, но и рассчитана М. И. Темкиным и В. М. Пыжевым по уравнению:

$$A = A_a + 0{,}5q + Q,$$

в которое они подставили значение энергии активации адсорбции азота ($A_a = 16\,000$, теплота адсорбции $q = 35\,000$) из работы Эмметта и Брунауэра [14], получив $A = 46\,000$.

Согласовать этот расчет с полученным нами значением A можно, приняв более высокое значение энергии активации адсорбции азота, для чего имеются экспериментальные данные: исследуя адсорбцию на технических железных катализаторах, мы еще в 1938 г. указывали [12], что величины A_a у Эметта и Брунауэра слишком низки, — наши опыты давали для промышленного катализатора значения от 20 до 35 ккал/моль. В одной из последующих работ [13] на однопромотированном плавленом катализаторе нами найдены значения A_a от 17 до 37 ккал, в зависимости от заполнения поверхности.

Изложенные в работе выводы и экспериментальные факты, указывая, повидимому, на справедливость механизма синтеза аммиака, положенного М. И. Темкиным и В. М. Пыжевым в основу вывода их кинетического уравнения, с несомненностью указывают на необходимость известной осторожности при использовании его для описания конкретных экспериментальных данных на пористых катализаторах ввиду большой чувствительности уравнения к влиянию макрофакторов. Повидимому, только в исключительных условиях его можно применять непосредственно, хотя иногда, по причинам, описанным выше, можно и наблюдать кажущееся постоянство констант уравнения в некотором диапазоне концентраций.

В данной работе показан путь применения уравнения с количественным учетом влияния макрофакторов в условиях метода диафрагм. Из теоретического анализа, данного в работе, вытекает и другой, приближенный, но более простой метод, который, вероятно, может оказаться полезным на практике. Метод этот заключается в том, чтобы изучать кинетику процесса только в «области Зельдовича» или близкой к ней, с тем чтобы можно было пользоваться уравнением (8). Для этого гранула катализатора достаточной величины с известной видимой внешней поверхностью S помещается в реактор проточно-циркуляционного типа, в котором можно поддерживать различные концентрации аммиака, изменяя скорость подачи смеси и вывода продуктов. Убедившись в постоянстве значения k' [уравнение (12)] при изменении концентраций аммиака в цикле, рассчитывают из них по уравнению (8) величины удельных (объемных) констант скоростей k_1 и из них теплоты активации. Необходимая для расчета величина D^* может быть измерена в упрощенной установке, описанной в нашей работе [9]. Для уверенности в том, что достигнуты условия приложимости уравнения (8), следует провести измерения на гранулах 2—3 размеров и убедиться, что значения k_1 не зависят от размеров гранулы.

По нашим данным, при температурах выше 500° вполне достаточен, повидимому, размер гранул диаметром 1 см. На плавленом катализаторе удовлетворительные результаты должны получаться и при более низких температурах.

ВЫВОДЫ

1. На базе уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжева выведено кинетическое уравнение синтеза аммиака с учетом влияния явлений переноса в порах катализатора, применимое для исследования методом диафрагм.

2. Проведен анализ уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжева и показана большая чувствительность этого уравнения к изменениям концентраций, вызванным диффузионными торможениями.

3. Исследована кинетика синтеза аммиака методом диафрагмна катализаторе, полученном прессованием и прогревом порошка обычного плавленого аммиачного железного катализатора при разных начальных концентрациях аммиака в азотоводородной смеси.

Результаты, не укладываясь в обычное уравнение М. И. Темкина и В. М. Пыжева, удовлетворительно описываются уравнением, выведенным с учетом макрокинетических факторов. Вычислены истинные значения удельных (объемных) констант скоростей синтеза аммиака при разных температурах.

4. Из полученных данных рассчитана теплота активации процесса синтеза, равная 36 ккал. Низкие значения, получавшиеся до этого рядом авторов на пористых катализаторах, объяснены неучетом влияния макрофакторов в работах последних.

5. Предложен, помимо метода диафрагм, упрощенный приближенный метод учета влияния макрофакторов при исследовании кинетики на пористых катализаторах.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
18.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Русов, О. А. Стрельцов и Ц. В. Певзнер, Сборник Всесоюзного совещания по катализу 1948 г. «Катализ», Изд-во АН УССР, 1950, стр. 164.
2. В. А. Ройтер, Проблемы кинетики и катализа, VI, Труды Всесоюзной конференции по катализу, Изд. АН СССР, 1947, стр. 357.
3. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, М. Г. Леперсон, Н. А. Стукановская и Б. И. Толчина, Сборник «Катализ», Изд-во АН УССР, стр. 143; Журн. физ. химии, 24, 459, 1950.
4. В. А. Ройтер, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 576, 1950.
5. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
6. М. И. Темкин и С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 927, 1947.
7. М. И. Темкин, Проблемы катализа, Изд-во АН СССР, 6, 54, 1949.
8. М. И. Темкин, С. Л. Киперман и Л. Н. Лукьянова, ДАН, 74, 763, 1950.
9. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская, Журн. физ. химии, 28, 1645, 1954.
10. М. Т. Русов и Ц. В. Певзнер, Журн. физ. химии, 28, 1628, 1954.
11. А. Н. Герасенкова, М. Т. Русов и О. А. Стрельцов, ДАН, 96, 1015, 1954.
12. С. С. Гаухман и В. А. Ройтер, Журн. физ. химии, 11, 569, 1938.
13. С. С. Гаухман и В. А. Ройтер, Журн. физ. химии, 13, 593, 1939.
14. Emmett, Brunauer, J. Am. Ch. Soc., 56, 35 (1934).

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА

А. И. Левин и А. И. Фаличева

Металлический хром был впервые осажден из водных растворов его хлористых солей с применением диафрагмы [1]. Все последующие работы исследователей были направлены на то, чтобы осадить этот металл из подобных же растворов трехвалентного хрома, а также из сульфатных, хроматных, уксусных, щавелевокислых, лимоннокислых и некоторых других простых солей хрома [2—5]. Однако до настоящего времени ни один из перечисленных растворов электролитов, предлагаемых в многочисленных рецептах, не нашел промышленного применения. Причина этого, повидимому, кроется в чрезвычайном многообразии химических соединений, образуемых трехвалентным хромом. Он дает обычно сложные комплексные соединения различных модификаций. Кроме того, соли трехвалентного хрома легко подвергаются гидролизу [6], вследствие чего такие электролиты очень неустойчивы.

В 1856 г. Гюнтер [7] впервые обнаружил способ осаждения хрома из водных растворов хромового ангидрида. Но самая возможность катодного осаждения хрома из таких растворов, где металл находится в комплексном анионе, была подвергнута сомнению. Только через 35 лет в литературе появилось сообщение [8], подтверждающее возможность электроосаждения хрома из водных растворов хромового ангидрида. При этом было установлено, что решающую роль здесь играет степень чистоты электролита. Оказалось, что из растворов чистейшего хромового ангидрида металл практически не осаждается либо осаждается в виде губки, с включением гидратов окиси хрома, и только при наличии в растворе необходимых количеств посторонних анионов, таких как SO_4'', NO_3', Cl', J', F' и др., процесс выделения хрома проходит более или менее нормально. В последующие годы было установлено, что лучшим электролитом для гальванического хромирования является водный раствор хромового ангидрида с добавкой небольших количеств анионов SO_4''.

Обсуждению механизма электроосаждения хрома был посвящен ряд работ [9, 10]. Наиболее систематические исследования этого процесса были осуществлены Либрейхом [11] и Мюллером [12], которые изучали поляризационные кривые, характеризующие течение электродных реакций. Указанные авторы, кроме того, провели наблюдения над внешними свойствами покрытий и другими специфическими явлениями, сопровождающими образование катодных осадков. В результате многочисленных исследований оба автора пришли к выводам, которые имели явно противоречивый характер и не давали реальных возможностей для объяснения особенностей электролитического осаждения хрома.

Либрейх [11], например, приходит к заключению, что осаждение хрома происходит в результате восстановления ионов двухвалентного хрома. Кривая, характеризующая напряжение разложения водного раствора хромового ангидрида при наличии посторонних анионов, состоит, по Либрейху, из четырех ветвей; при этом усматриваются следующие возможные промежуточные процессы на катоде:

$$Cr^{6+} + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}; \quad (1)$$

$$2CrO_3 + 6H^+ + 6e \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O; \quad (2)$$

$$Cr_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow CrO + H_2O; \quad (3)$$

$$CrO + 2H^+ + 2e \rightarrow Cr + H_2O \quad \text{и} \quad 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2. \quad (4)$$

Как следует из уравнения (4), выделение металлического хрома на катоде является результатом вторичной реакции—восстановления CrO водородом. Катод, вынутый из электролита в соответствующие четырем ветвям периоды течения процесса, имеет следующий вид: на первой ветви никакого осадка на образуется; на второй ветви катод покрывается темнокоричневым до карминокрасного цвета лакообразным осадком; на третьей ветви — темнокоричневым осадком и только на четвертой ветви I — E-кривой на катоде выделяется металлический хром и водород.

Одновременно с выделением металла образуется светлокоричневый слой гидрооксиси хрома. Для устранения этого в работе предлагаются два способа: подкисление серной кислотой или повышение температуры электролита. Позднее Либрейх отказался от точки зрения, согласно которой выделение хрома является вторичным процессом, и утверждает, что выделение хрома происходит благодаря непосредственному разряду двухвалентных его катионов.

Э. Мюллер в своих работах оспаривает правомерность наблюдений и выводов Либрейха и, в свою очередь, полагает, что на катоде имеет место восстановление шестивалентного хрома до металлического. При этом в непосредственной близости к катоду образуется пленка — диафрагма. В растворе химически чистого хромового ангидрида диафрагма возникает при + 0,3 V и состоит из хромовокислой окиси хрома, которая при потенциале — 0,7 V претерпевает следующее изменение

$$\begin{matrix} OH \\ Cr \\ CrO_4 \end{matrix} + H^{\cdot} + e \rightarrow CrCrO_4 + H_2O$$

первоначальная диафрагма — восстановленная диафрагма

Наконец, при более высоких электроотрицательных потенциалах пленка разрушается с образованием металлического хрома:

$$CrCrO_4 - 2e \rightarrow Cr + CrO_4''.$$

Диафрагма, образующаяся в чистой хромовой кислоте, по мнению Мюллера, невидима, практически не вызывает повышения сопротивления ячейки и настолько мелкопориста, что через ее поры проходят весьма малые по диаметру водородные ионы. Чтобы объяснить устойчивость диафрагмы против действия электролита, Мюллер полагает, что она состоит из строго ориентированных молекул хромовокислой окиси хрома, положительная часть которых обращена к катоду, отрицательно заряженная — к аноду. В присутствии посторонних анионов (SO_4'', NO_3', Cl', J' и др.) диафрагма разрыхляется настолько, что хромовая кислота получает доступ к катоду.

Работы других авторов, изучавших механизм осаждения хрома, в большинстве своем базируются на приведенных выше теориях; так, например, Н. О. Бирюков [13], В. В. Шишкин и Е. В. Гернет являются сторонниками Либрейха, И. Г. Щербаков, и О. А. Есин [14] развивают теорию Э. Мюллера и на основании своих экспериментальных данных приходят к выводу, что хром осаждается за счет разряда ионов Cr^{3+}. Рудник [15], продолжая исследования И. Г. Щербакова и О. А. Есина, полагает, что металлический хром получается из шестивалентного хрома, и т. д. Таким образом, несмотря на то, что гальваническое хромирование нашло широчайшее практическое применение, до настоящего времени единой точки зрения на механизм этого процесса не существует. Вместе с тем развитие общей теории электроосаждения металлов достигло столь заметных успехов и имеющиеся опытные данные в области хромирования сейчас столь обширны, что есть все необходимые предпосылки для создания новых теоретических представлений по этому важному для гальванотехники вопросу. Подобная попытка и делается в настоящем исследовании.

Как известно, осаждение хрома сопровождается рядом специфических особенностей, не встречающихся при осуществлении многих других гальванических процессов. Так, например, здесь с ростом концентрации основного компонента электролита (хромового ангидрида) и накоплением ионов SO_4'' выход по току понижается; наоборот, повышение плотности тока ведет к увеличению катодного выхода по току: перечисленные здесь и многие другие особенности, наблюдаемые в практике гальванического хромирования, не находили до настоящего времени удовлетворительного объяснения.

Основным источником хрома при электролизе водных растворов хромового ангидрида являются комплексные анионы. Можно полагать, что в рассматриваемом здесь случае, независимо от того, какие ионы участвуют в электродной реакции, мы неминуемо встречаемся с особым видом катодных процессов—восстановлением анионов. Впервые это явление было обнаружено Т. А. Крюковой [16], А. Н. Фрумкиным и Г. А. Флорианович [17, 18], которые установили, что многие неорганические анионы (MnO_4'', As_2O_3, BrO'_3, JO_3', S_2O_8'', NO_3' и др.) восстанавливаются на катоде. Позднее это явление было подробно изучено А. И. Левиным и Е. А. Укше [19] на примере восстановления медного пирофосфатного комплекса, а также на примере катодного осаждения хрома [20]; в этом случае процесс разряда аниона сопровождается одновременным выделением на катоде металла.

Далее рядом исследователей было показано, что в случае восстановления анионов на ртутном капельном и твердых амальгамированном, свинцовом, кадмиевом, медном и других катодах наблюдается специфическое явление — снижение тока восстановления при переходе через потенциал нулевого заряда. Подобные спады, в согласии с теорией замедленного разряда А. Н. Фрумкина, могут быть вызваны перезарядкой поверхности электрода и появлением сил отталкивания между последней и отрицательно заряженными комплексными ионами. Явления резкого спада тока при снятии поляризационных кривых были в свое время обнаружены и Э. Мюллером при электролизе растворов 30% CrO_3 на Pt, Cu, Pd, Au, Hg [12], а также Либрейхом на платиновом катоде [11]. Ни тот, ни другой, однако, не объясняли причин этой аномалии в ходе поляризационных кривых. Что касается наблюдаемого в начале процесса небольшого подъема тока, то он объясняется реакцией:

$$HCrO_4' + 7H^{\cdot} - 3e \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O,$$

которая вскоре прекращается вследствие образования пленки — диафрагмы. Здесь же следует заметить, что на поляризационных кривых, снятых Э. Мюллером на угольном и хромовом катодах, спадов тока не было обнаружено. Естественно задаться вопросом, почему пленка из хроми-хромата, возникающая в других случаях на хромовом и угольном электродах, не была обнаружена. Однако удовлетворительного объяснения и этому факту в приведенных работах не было дано. Обсуждая эффект снижения тока восстановления на катоде, при рассмотрении поляризационных кривых Э. Мюллера [12] можно заметить, что спад тока имеет место лишь на тех металлах (Pt, Cu, Au, Pd, Hg), где происходит переход через потенциал нулевого заряда. В тех же случаях, где потенциал нулевой точки практически не достигается (хром, уголь при $I = 10^{-5}$ А) снижения тока восстановления не наблюдается.

Противоречивость существующих теорий по вопросу электролитического осаждения хрома приводит к необходимости более детального исследования зависимости силы тока от величины потенциала. Очевидно, решение поставленной проблемы может быть получено на основании специальных экспериментальных исследований, которые и были предприняты нами в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Снятие поляризационнных кривых было осуществлено на катодах, изготовленных из следующих металлов: Pt, Cu, Ag, Fe, Zn, Cd, Ni, Cr. В качестве электролитов испытывались как концентрированные, так и разбавленные растворы CrO_3.

В исследованиях была использована обычная компенсационная установка со стрелочным гальванометром, как нуль-инструментом, чувствительностью $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ А. Параллельно с потенциометрической схемой был включен, предварительно проградуированный катодный вольтметр с ламповым усилителем ЛЛПУ-1. Для достижения плавности регулировки тока реостат включался в измерительную цепь потенциометрически. Оба метода, как компенсационный, так и с использованием катодного вольтметра, давали хорошо совпадающие и воспроизводимые результаты. Поляризационный ток регистрировался прецезионным многошкальным миллиамперметром.

Рис. 1. Электролизер для снятия поляризационных кривых

Хромовый ангидрид подвергался трехкратной перекристаллизации с целью устранения влияния посторонних примесей, электролит готовился на дважды перегнанной воде. Условия, при которых производились опыты, поддерживались строго постоянными. Температура $20 \pm 0{,}5°$. Во всех случаях применялся электролизер с разделенным анодным и катодным пространством при помощи стеклянного фильтра; этим достигалось устранение влияния анодных продуктов на катодные процессы (рис. 1). Для устранения возможного влияния растворенного кислорода на течение электродных реакций производилась предварительная катодная поляризация при помощи добавочного катода, затем через электролизер пропускался хорошо очищенный сухой водород в течение 20—30 мин. Площадь катода во всех измерениях поддерживалась одна и та же ~ 1 см². Для снятия поляризационных кривых на Ag, Cu, Cr, Ni, Cd, Zn производилось осаждение указанных металлов на платиновом катоде.

Из результатов измерений $I - E$-кривых видно, что на Pt, Cu, Ag, Fe (железо «армко») имеют место характерные спады тока как в разбавленных, так и в концентрированных растворах хромового ангидрида, причем, как правило, они лежат вблизи нулевых точек указанных металлов. Так, для платины в 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M растворах CrO_3 снижение тока начинается при потенциалах $+0{,}4 \div +0{,}5$ V (н. в. э.)

(рис. 2). Для одномолярного и трехмолярного растворов резкий спад тока происходит в области потенциалов +0,7÷+0,5 V (н. в. э.) (рис. 2). Для одномолярного и трехмолярного растворов резкий спад тока происходит

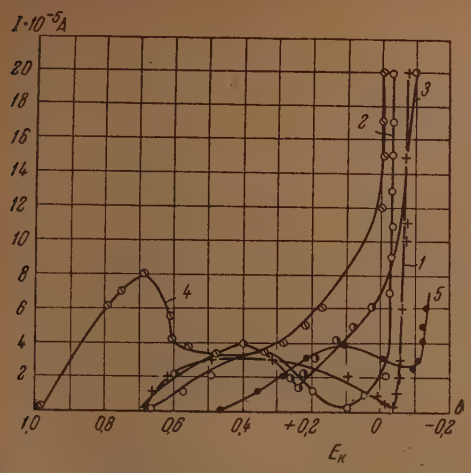


Рис. 2. Поляризация Pt-катода в водном растворе CrO_3. Кривая *1* — CrO_3 10^{-3} *M*; кривая *2* — CrO_3 10^{-2} *M*; кривая *3* — CrO_3 10^{-1} *M*; *4* — CrO_3 — 1*M*; *5* — CrO_3 10^{-2} *M* в атмосфере H_2

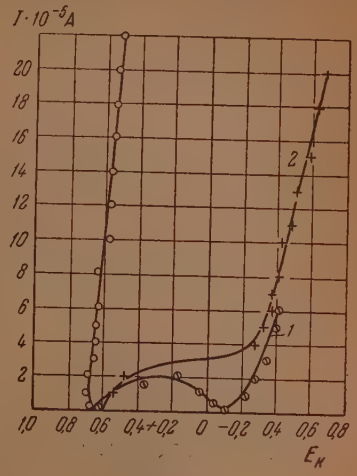


Рис. 3. Поляризация Ag-катода в растворе CrO_3; *1* — 0,1 *M*; *2* — 0,1 *M* CrO_3 + $2\cdot10^{-3}$ $SrCO_3$; *3* — 0,1 *M* CrO_3 + тетрабутиламмоний сернокислый

в области потенциалов + 0,7÷+0,5 V; смещение области спада тока вызвано, повидимому, изменением степени окисления платинового катода. Потенциал нулевого заряда окисленной платины, как известно, лежит в пределах + 0,4÷+1,0 V [21].

Для медного катода снижение тока наблюдается при потенциалах, близких к + 0,3 V; потенциал нулевого заряда был определен в ряде работ и полагается равным: + 0,25 [22], — 0,32 [23], + 0,11 [19] по водородной шкале.

Для серебряного катода — спад тока имеет место при потенциалах +0,2÷+0,25 V (рис. 3). В литературе для потенциала нулевого заряда серебра даются значения + 0,05 V, — 0,08 V [22]. На катоде из железа мы наблюдали спад тока при потенциале, близком к 0,1 V (рис. 4). По данным Р. М. Васенина потенциал нулевой точки железа соответствует значениям —0,17÷—0,15 V.

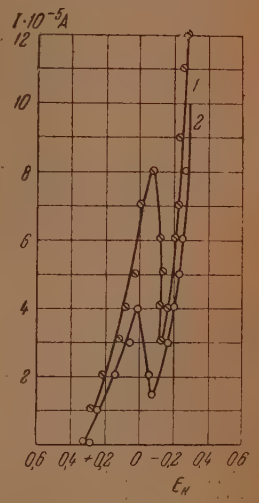


Рис. 4. Поляризация Fe-катода в растворе: *1* — 0,1 *M* CrO_3; *2* — 0,1 *M* CrO_3 + 10^{-2} $SrCO_3$

Как следует из опытных данных (рис. 5), поляризационные кривые на Ni-, Cr-, Cd-, Zn-катодах не имеют спадов тока, что вполне согласуется с тем фактом, что потенциалы нулевых зарядов для указанных металлов практически не достигаются; здесь разряд аниона происходит в области положительно заряженной ветви электрокапиллярной кривой без перехода через точку нулевого заряда. Как известно, потенциалы нулевых зарядов для этих металлов были определены равными: для Cr — 1,05 V [22], Cd — 0,9 V [21], Ni — 0,3 V [22], Zn — 0,63 V [21]. В последнем случае, при использовании Zn-катода, потенциал нулевого заряда достигается, но в данном случае спад тока, вызываемый разрядом аниона,

подавляется наложением другого параллельно текущего катодного процесса, а именно совместным разрядом ионов водорода, выделение которого становится заметным при потенциалах — 0,4÷—0,5 V.

Известно, что на потенциал восстановления анионов оказывает весьма заметное влияние добавление в электролит поливалентных катионов, особенно поверхностно-активных [21].

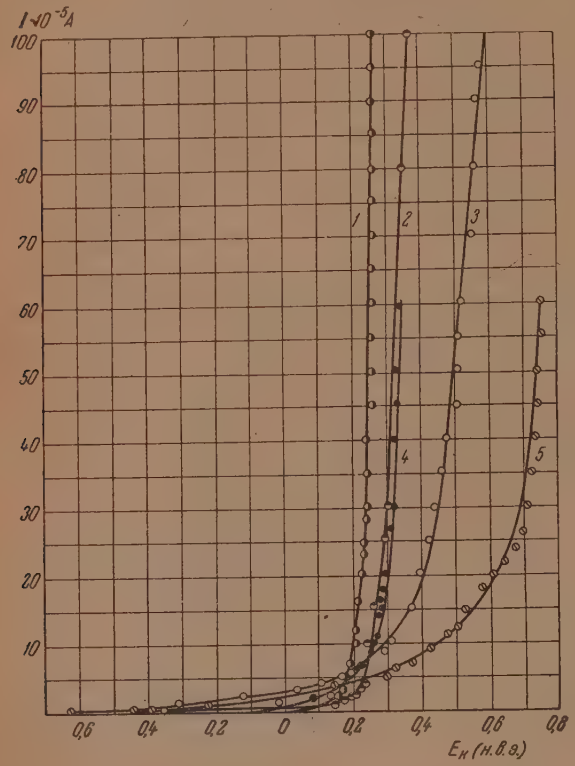


Рис. 5. Поляризация катода в водных растворах C_2O_3: *1* — CrO_3 — 10^{-2} *M*, катод Cd; *2* — CrO_3 — 10^{-1} *M*, катод Ni; *3* — CrO_3 — 10^{-1} *M*, катод Cr; *4* — CrO_3 — 10^{-2} *M*, катод Cr; *5* — CrO_3^{-10} *M*, катод Zn

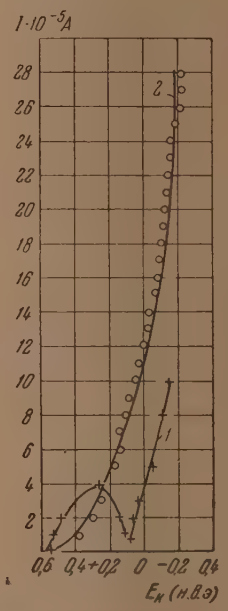


Рис. 6. Поляризация Pt-катода в растворе CrO_3: *1* — CrO_3 — 0,1 *M*; *2* — CrO_3 — 0,1 *M* + тетрабутиламмоний сернокислый

В связи с этим нами было предпринято исследование ряда поверхностно-активных веществ — катионов сернокислого тетрабутиламмония анионов — трилона «Б» и неорганического катиона Sr^{++} (в виде $SrCO_3$). Было установлено, что добавление сернокислого тетрабутиламмония в 0,1 *M* растворе CrO_3 в случае использования платинового катода приводило к устранению спада тока на поляризационной кривой и к смещению потенциала в электроположительную сторону (рис. 6).

Введение в электролит поверхностно-активного аниона (трилона «Б») не изменяет хода поляризационной кривой на платиновом катоде. Добавление сернокислого тетрабутиламмония в 0,1 *M* раствор CrO_3 на серебряном катоде оказывает примерно такое же действие, как и на платиновом катоде. Добавление сернокислого тетрабутиламмония в случае применения хромового катода не изменяет хода поляризационной кривой, а поверхностно-активный анион— (трилон «Б») смещает потенциал хромового катода в электроотрицательную сторону. Небольшое содержание ($2 \cdot 10^{-3}$ моля)

$SrCO_3$ в 0,1 M растворе CrO_3 устраняет спад тока на поляризационной кривой для серебряного катода и несколько смещает восходящую ветвь $I - E$ кривой в электроположительную сторону (рис. 3).

В случае применения железного катода добавление $SrCO_3$ в тех же количествах не приводит к устранению спада, но значительно снижает точку максимума и глубину спада (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из анализа поляризационных кривых, при электролизе растворов хромового ангидрида были установлены резкие спады тока на Pt-, Ag-, Cu-, Fe-катодах, которые, как правило, лежат вблизи потенциалов нулевых зарядов для использованных металлов. Наоборот, в случае использования Ni-, Cr-, Cd-, Zn-катодов спады тока не были обнаружены. Этому явлению можно найти объяснение, если допустить возможность непосредственного восстановления хроматных (CrO_4'') или бихроматных (Cr_2O_7'') анионов на катоде.

Как известно, заряд поверхности электрода оказывает существенное влияние на кинетику электродных реакций. В связи с этим главной причиной предубеждения многих исследователей против гипотезы непосредственного участия комплексного иона в катодном процессе является их отрицательный заряд. Однако следует иметь в виду, что даже при электролизе растворов простых солей типа $Cr_2(SO_4)_3$ мы никогда не имеем дела с «простыми» ионами, так как ионы металла в растворе находятся в гидратированном состоянии. Подобные гидратированные ионы $[Cr(H_2O)_x]$ принципиально ничем не отличаются от аналогичных комплексных ионов в случае электролиза растворов хромата. В этих условиях на катоде могут протекать процессы восстановления аниона. Концентрация аниона в поверхностном слое определяется уравнением

$$c_- = ce^{nF\psi_1/RT}, \qquad (5)$$

где c_- — концентрация аниона в поверхностном слое; c — концентрация электролита в г-ионах/см^3; ψ_1 — изменение потенциала в диффузионном слое (на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла).

При катодной поляризации до достижения потенциалов, более электроотрицательных, чем потенциал нулевого заряда, величина ψ_1 принимает отрицательные значения, что приводит согласно уравнению (5) к снижению поверхностной концентрации аниона. Скорость разряда при некоторых допущениях может быть выражена

$$i = kc_1e^{-\alpha F(\varphi-\psi_1)/RT} = kce^{(2+\alpha)F\psi_1/RT}e^{-\alpha F\varphi/RT}. \qquad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что действие отрицательного значения ψ_1 особенно велико при переходе через нулевой потенциал, так как перед ψ_1-потенциалом стоит показатель $(2 + \alpha)$, т. е. в данном случае эффект, вызываемый отрицательной величиной ψ_1-потенциала (уменьшение поверхностной концентрации аниона и увеличение сил отталкивания), складывается, что приводит к резкому снижению силы тока на поляризационных кривых. При дальнейшем увеличении поляризации (в отдалении от точки нулевого заряда) величина ψ_1-потенциала мало изменяется с φ; скорость реакции определяется в основном множителем $e^{-\alpha F\varphi/RT}$, что приводит к новому подъему тока восстановления. Обнаруженный эффект влияния сернокислого тетрабутиламмония, трилона «Б» и $SrCO_3$, исходя из вышесказанного, можно рассматривать как частный случай действия электрического поля на концентрацию реагирующих частиц на поверхности электрода. Адсорбция сернокислого тетрабутиламмония снижает отрицательный заряд поверхности; в случае избыточной адсорбции изменяет

знак заряда поверхности на обратный, уменьшает величину сил отталкивания, что и приводит к увеличению скорости электродной реакции восстановления.

Действие поверхностно-активного аниона (трилона «Б») не должно сказываться на ходе поляризационной кривой с платиновым катодом и, наоборот, должно оказывать заметное действие на хромовом катоде в смещении потенциала в электроотрицательную сторону, что в действительности и было установлено нашими опытами.

В отличие от органических поверхностно-активных катионов неорганические катионы обнаруживают меньшую способность к специфической адсорбции [21]. Однако катионы типа La^{+++}, Th^{++++} и др. адсорбируются при слабоотрицательном заряде поверхности ртутью в количествах, избыточных к ее заряду, т. е. вызывают перезарядку поверхности [21] и таким образом увеличивают скорость реакции восстановления анионов.

Подобный эффект и был нами экспериментально установлен при добавлении в хромовый электролит $SrCO_3$ на серебряном и железном катодах (рис. 3, 4). Аналогичное действие $SrCO_3$ может проявиться и в отсутствие специфической адсорбции катиона. Известно, например, что добавление постороннего электролита заметно снижает величину ψ_1-потенциала [21], благодаря чему уменьшается величина электростатического отталкивания и увеличивается поверхностная концентрация аниона. Суммарный эффект ведет к смещению электродного потенциала в положительную сторону; следовательно, к увеличению скорости восстановления анионов на катоде.

Из рассмотрения поляризационных кривых следует, что с увеличением концентрации CrO_3 при одной и той же плотности тока потенциал электрода становится более электроотрицательным. Аналогичные явления наблюдаются в наиболее распространенных комплексных электролитах типа цианистых, пирофосфатных и т. п.

В нашем случае комплексообразователь, аналогичный с цианистой ванной, как будто бы отсутствует, тем не менее эффект увеличения концентрации CrO_3 подобен росту концентрации ионов CN', P_2O_7'''' и других [24, 25].

Если рассматривать электролит для хромирования как состоящий только из хромовой кислоты, то трудно найти объяснение этому явлению. В действительности же водный раствор CrO_3, нашедший широкое применение как наиболее подходящий электролит для хромирования, следует рассматривать как смесь двух кислот: H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$, которые находятся в подвижном равновесии:

$$2H_2CrO_4 \rightleftarrows H_2Cr_2O_7 + H_2O. \qquad (7)$$

Таким образом, в растворе фактически присутствуют три аниона $HCrO_4'$, CrO_4'', Cr_2O_7'', содержание которых зависит от ряда условий и, в частности, от pH и общей концентрации CrO_3 в растворе. Несмотря на то, что здесь при определенных условиях устанавливается равновесие [26]:

$$HCrO_4 \rightleftarrows CrO_4'' + H^{\cdot} \quad (k_1 = 3{,}13 \cdot 10^6);$$

$$2HCrO_4' \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O \quad (k_2 = 43{,}5);$$

изменение степени разведения заметно меняет химический состав электролита [6, 27]. Так, разведение раствора и увеличение pH смещает равновесие в сторону образования CrO_4''. Наоборот, увеличение концентрации CrO_3 и повышение кислотности ведет к росту содержания Cr_2O_7''. Все эти превращения происходят мгновенно [6, 27]. Следовательно, можно сделать вывод, что потенциал-определяющим анионом является CrO_4''.

Некоторым подтверждением этого предположения могут явиться исследования Лингейма и Кольтгоффа [28], которые установили, что полярограмма хромата состоит из четырех волн: — 0,3, — 1,0, — 1,5, — 1,7 V. Первая волна соответствует неполному восстановлению до трехвалентного хрома; последние три отвечают реакциям:

$$CrO_4'' + 3e + 4H_2O \rightarrow Cr(OH)_4 + 5OH';$$

$$CrO_4'' + 4e + 4H_2O \rightarrow Cr(OH)_2 + 6OH';$$

$$CrO_4'' + 6e + 4H_2O \rightarrow Cr + 8OH'.$$

В буферных растворах с pH = 8÷9 наблюдаются только две волны, отвечающие восстановлению до трехвалентного хрома и хрома металлического.

Из всего сказанного следует, что при электролизе растворов CrO_3 на катоде имеет место непосредственное восстановление хроматных анионов до трехвалентного хрома или до металлического хрома, и все особенности процесса гальванического хромирования связаны с этим обстоятельством.

Многочисленные попытки создания четких теоретических представлений о механизме катодного осаждения хрома до сих пор не приводили к сколько-нибудь убедительным результатам только потому, что большинство исследователей во главе с Либрейхом и Мюллером, не считает возможным признать факт катодного восстановления сложных хроматных анионов. Теперь становится ясным, что только такая точка зрения позволяет дать объяснение явлениям, наблюдаемым в практике хромирования.

Так, причина снижения выхода по току металлического хрома, с увеличением концентрации основного компонента электролита CrO_3 заключается в том, что увеличение концентрации CrO_3 в электролите смещает равновесие в сторону образования Cr_2O_7:

$$2CrO_4'' + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O. \qquad (8)$$

При этом уменьшается концентрация CrO_4'', являющегося основным поставщиком ионов, необходимых для выделения металлического хрома на катоде. Подобно электролиту для гальванического никелирования в хромовой ванне большое влияние оказывает pH прикатодного слоя. Исходя из этого положения, можно объяснить, почему при увеличении плотности тока выход по току металлического хрома увеличивается. Известно, что в процессе выделения металлического хрома ~ 80% тока тратится на разряд водородных ионов, что приводит, естественно, к очень заметному увеличению концентрации OH-ионов в прикатодном пространстве. Вследствие этого равновесие согласно уравнению (8) смещается в сторону образования CrO_4'', т. е. к росту концентрации основного компонента электролита, участвующего непосредственно в электродной реакции.

Как отмечалось выше, увеличение концентрации H_2SO_4 при постоянном содержании CrO_3 и постоянной плотности тока приводит к снижению выхода по току. Этот эффект объясняется ростом концентрации водородных ионов, которые согласно только что рассмотренному равновесию приводят к снижению концентрации CrO_4''. Попутно следует заметить, что приведенное в одной из работ Мюллера объяснение роли SO_4'' при хромировании [12] вызывает возражения. Автор полагает, что наличие в растворе ионов SO_4'' оказывает благоприятное влияние потому, что указанные анионы имеют малый ионный радиус и способны расшатывать катодную диафрагму, делать ее «несовершенной». Однако известно, что другие, более активные депассиваторы типа NO_3', Cl'_1, ClO_3' и другие, имеющие

меньший ионный радиус, чем SO_4'', не оказывают подобного действия на диафрагму.

Повидимому, причина эффективного действия ионов SO_4'' кроется в другом. Нетрудно заметить, что наблюдавшиеся Мюллером, Либрейхом и другими исследователями слизистые образования на катоде имеют ту же природу, что и катодные пленки, образующиеся в комплексных электролитах вследствие освобождения ионов адденда в непосредственной близости к катоду [25].

В случае хромового электролита, в отсутствие посторонних анионов, катод покрывается довольно плотной темной пленкой, возникающей при восстановлении CrO_4'' и состоящей из гидроокиси трехвалентного хрома $Cr(OH)_3$, произведение растворимости которого очень мало: $6{,}7 \cdot 10^{-31}$ [29].

Гидрат окиси хрома обладает в свежем состоянии характерными свойствами геля, который при наличии положительного заряда в отсутствие SO_4'' или других посторонних анионов движется к катоду, катафоретически уплотняется и покрывает его плотной пленкой, которая задерживает восстановление CrO_4''. Только при относительно высоких плотностях тока начинается осаждение хрома в виде черной губки, т. е. с включениями $Cr(OH)_3$. Введение в электролит различных анионов предотвращает образование плотной пленки из $Cr(OH)_3$ на катоде благодаря тому, что в зависимости от количества добавленного аниона частицы коллоида теряют положительный заряд или при переходе изоэлектрической точки приобретают отрицательный заряд. При этом эффективность действия аниона зависит от его адсорбционной способности и, как известно, располагается в следующем порядке [6, 30]:

$$\frac{SO_4''}{2} > NO_3' > Cl' > Br' > J'.$$

Однако содержание подобных ионов не должно превышать некоторого определенного предела. Так, из практики гальванического хромирования известно, что в случае избытка ионов SO_4'' в электролите появляются на покрытии черные точки, ведущие к порче катодного осадка хрома. Можно полагать что увеличение концентрации SO_4 ведет к укрупнению коллоидных частиц, которые и образуют на катоде характерные «черные точки».

С другой стороны, эффективное действие ионов SO_4'' может быть объяснено тем, что они способны давать с Cr^{3+} хорошо растворимые в воде комплексные соединения [6, 27]. При низких температурах чаще всего образуется растворимый сульфатный комплекс Cr^{3+}, которому приписывают формулу $[Cr(OH_2)_6](SO_4)_3n \cdot H_2O$ (n от 2 до 6). Учитывая благоприятное действие ионов SO_4'', необходимо все же иметь в виду, что растворение пленки из $Cr(OH)_3$ проходит неравномерно по всей поверхности катода.

Равномерность распределения гидроокиси нарушается также тем, что, наряду с разрядом хроматных ионов, происходит разряд ионов водорода. Поэтому гидрат окиси хрома, находясь в коллоидном состоянии, создает, повидимому, местные затруднения для разряда хроматных анионов, препятствуя росту крупных кристаллов хрома. Описанная картина позволяет высказать гипотезу о том, что гидрат окиси хрома, появившийся в результате разряда хроматных анионов на катоде, не просто накапливается у катода, но выполняет роль своеобразного регулятора роста кристаллов и образования зародышей в сторону измельчения кристаллической структуры осадка.

Таким образом, выдвинутая в данном исследовании точка зрения на механизм катодного процесса в хромовой ванне позволяет объяснить многие экспериментальные факты, не нашедшие до сих пор удовлетворительного толкования.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены литературные данные по вопросу об особенностях электроосаждения хрома. Показано, что наиблее распространенные теории гальванического хромирования (Либрейха и Мюллера) не дают четких представлений о механизме катодного процесса. В частности, установлено, что наблюдаемые указанными авторами характерные спады тока не могут быть объяснены, исходя из развиваемых ими теорий.

2. Показано, что наиболее характерные особенности процесса гальванического хромирования и многие экспериментальные факты могут быть объяснены, если исходить из теории непосредственного восстановления на катоде хроматных анионов.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
19.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunsen, Pogg. Ann. B., 91, 619, 1854.
2. de-Bban, Darstellung des Chroms, 1902.
3. Garveth a. Mott, Journ. Phys. Chem., 9, 231, 1905.
4. В. В. Шишкин и Е. В. Гернет, Вестник металлопром, 12, 15, 1927; 1, 7, 1928.
5. А. В. Панфилов и др., Журн. общ. химии, 1, 803, 1929; 2, 208, 1932.
6. Г. Реми, Учебник неорганической химии, т. II., изд. 1935.
7. Geuther, Ann., 99, 314, 1856.
8. Placet a. Bonnet, Engl. Pat., 19344, 1890; 22855, 1891.
9. Garveth a. Curry, J. Rhus. Chem., 9, 353, 1905.
10. Lalrzer D. K. P. 2214, 1907; 225769, 1909.
11. Libreich, Zs. f. Elektroch. 27, 94, 452, 1921; 14, 367, 1922; 29, 208, 1921; 30, 186, 1924; 33, 69, 1927.
12. E. Müller, Zs. f. Elektroch., 32, 399, 1926; 33, 72, 1927; 35, 84, 1929.
13. Н. Д. Бирюков, С. П. Макарьева и Тимохин «Вестн. металлопром. 4, 118, 1934, Н. Д. Бирюков и Веселовская, ЖПХ, 13, 9, 1940, Н. Д. Бирюков и С. П. Макарьева, ЖПХ, 12, 6, 818, 1939.
14. И. Г. Щербаков и О. А. Есин, Изв. Уральск. политехн. ин-та, 6, 205, 1927.
15. Rudnik, Zs. f. Elertroch. 35, 5, 1929.
16. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 5, 17, 1949.
17. А. Н. Фрумкини, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907, 1951.
18. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, 36, 3, 528, 1952.
19. А. И. Левин и Е. А. Укше, ДАН, 88, 695, 1953.
20. А. И. Левин, А. И. Фаличева, Е. А. Укшеи Н. С. Брылина, ДАН, 95, 3, 105, 1954.
21. А. Н. Фрумкин, В. С. Баготцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
22. М. П. Проскурнина, Журн. физ. химии, 3, 91, 1932.
23. Р. М. Васенин Журн. физ. химии, 27, 6, 879, 1953.
24. С. Глесстон, Введение в электрохимию, 1951, Изд. ИЛ.
25. О. А. Есин, Журн. физ. химии, 17, 3, 159, 1943.
26. А. И. Левин и Е. А. Укше, ДАН, 27, 9, 1396, 1953.
27. N. Hacherman, R. Rowers, Journ. Phys. Chem., 57, 2, 139, 1953.
28. J. J. Lingene, J. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 852, 1940.
29. Ф. Эфраим, Неорганическая химия, ч. I, 1932.
30. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев «Основы гльваностегии» ч. I, 1953.
31. Справочник химика, т. III, 519, Госхимиздат 1952.
32. А. В. Думанский, Учение о коллоидах, ОНТИ, 1948.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОБРАТИМОГО ПОТЕНЦИАЛА ОКИСЛЕНИЯ НАФТАЛИНА

С. В. Горбачев и Я. И. Вабель

Большинство окислительно-восстановительных органических реакций протекает необратимо. В таких необратимых системах на индиферентном электроде не обнаруживается появления воспроизводимого окислительно-восстановительного потенциала. Поэтому принято считать, что потенциалы небратимо окисляющихся органических веществ достоверно не определены, и отрицалась возможность их определения [1]. С другой стороны, химиками уже давно было установлено как опытный факт, что для окисления какого-либо органического вещества может служить не всякий окислитель. Так, например, для окисления нафталина, растворенного в ледяной уксусной кислоте, могут быть применены перманганат калия, бихромат калия, сульфат четырехвалентного церия, но не хлорное железо или железосинеродистый калий. С теоретической точки зрения, потенциал окисления органического вещества является одной из важнейших характеристик его реакционноспособности.

Попытки определения потенциалов окисления необратимо окисляющихся веществ были сделаны Конантом и Физером. Конант ввел понятие кажущегося окислительно-восстановительного потенциала, который определяется как потенциал обратимого химического окислителя, в присутствии которого окисляемое органическое вещество в течение 5 мин. окисляется на 20—30% [2]. Такое понятие, разумеется, отнюдь не тождественно с истинным потенциалом окисления. Кажущиеся потенциалы Конанта носят явно кинетический характер в том смысле, что ими определяется потенциал системы, отвечающий большой скорости окислительной реакции. Несколько лучше метод Физера, который определил так называемые «критические потенциалы» окисления ряда органических веществ [3]. Как известно, установление потенциала системы после смешения раствора окисляемого вещества с раствором обратимого окислителя происходит во времени. Обычно чем более положителен потенциал обратимой системы, тем быстрее она окисляет органическое вещество и тем сильнее падение потенциала во времени. Если в последовательном ряде опытов в качестве окислителя применять системы со все менее положительными потенциалами, то, в конце концов, находят такую систему, которая за 5—10 мин. опыта не окисляет исследуемое органическое вещество.

Окислительно-восстановительный потенциал такой обратимой системы принимается Физером за критический потенциал окисления органического вещества. Главным недостатком опытного нахождения критического потенциала окисления является введение Физером произвольного времени (5—10 мин.), в течение которого потенциал любых окислительно-восстановительных систем не должен изменяться. Кроме того, имеется опасность принять за потенциал окисления органического вещества такой потенциал обратимого окислителя, который лежит значительно ниже истинного потенциала окисления исследуемого соединения.

В данной работе предложен дифференциально-потенциометрический метод определения потенциала окисления необратимо окисляющегося вещества. При этом мы имеем в виду, что потенциал обратимой системы, присутствующей в уксуснокислом растворе нафталина, вполне измерим индикаторным платиновым электродом. Теоретическая основа нашего метода заключалась в том, что измерению подвергались потенциалы обратимой системы, образуемой окислительно-восстановительным буфером, который состоял из смеси ионов Fe^{+2} и Fe^{+3}. При достижении потенциала окисления нафталина происходит смещение равновесия в буферной системе, которое регистрируется по точке расхождения кривых потенциомет-

рического титрования (см., например, рис. 1). В качестве окисляющего агента применялись 0,1 N растворы $KMnO_4$ и $Ce(SO_4)_2$. Если применять в качестве окислителя раствор четырехвалентного сульфата церия, то дополнительное применение окислительно-восстановительного буфера излишне. Дело в том, что ионы трех- и четырехвалентного церия представляют собой вполне обратимую систему $Ce^{+4} + e \rightleftarrows Ce^{+3}$, которая сама является одновременно обратимым окислительно-восстановительным буфером и химическим окислителем.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Применяемый нами для исследования сублимированный нафталин марки «чистый для анализа» Дорхимзавода был вторично сублимирован, и затем была определена его т. пл. По нашим определениям нафталин плавился при 79,9 — 80,3°. В качестве растворителя нафталина применялась ледяная уксусная кислота марки «химически чистая» Харьковского завода, которая была проверена на отсутствие легкоокисляемых примесей прибавлением слабого раствора перманганата калия [4]. 0.1 N растворы $KMnO_4$ и $Ce(SO_4)_2$, а также 0,01 N раствор $FeSO_4$ были приготовлены на дестиллированной воде, полученной перегонкой с применением кварцевого холодильника и многократно проверенной по электропроводности. 0,1 N раствор перманганата калия приготовлялся из стандартного продажного «фиксанала», а 0,1 N раствор сульфата церия приготовлялся из продажного сульфата четырехвалентного церия марки «чистый для анализа» растворением в 0,5 N серной кислоте. Титры растворов окислителей $KMnO_4$ и $Ce(SO_4)_2$ проверялись по проверенному раствору тиосульфата натрия. Для проверки брали обычно 20 мл раствора окислителя, прибавляли 100 мл 10% раствора KJ (избыток KJ) и выделившийся свободный иод титровали тиосульфатом натрия, титр которого был предварительно проверен по стандартному раствору иода.

Титр раствора сульфата закисного железа проверялся по проверенным растворам $KMnO_4$ и $Ce(SO_4)_2$ потенциометрическим титрованием.

Нами была применена обычная методика потенциометрических измерений. Компенсационным методом измерялась э. д. с. гальванического элемента: измеряемый электрод в паре с стандартным 1N каломельным электродом. В электролитическом ключе находился 0,1 N раствор H_2SO_4, а в промежуточном стакане 1 N раствор KCl. Стаканчик, в котором находился измеряемый электрод, как и 1 N стандратный каломельный электрод, были снабжены термостатирующей водяной рубашкой для поддержания одинаковой температуры обоих электродов. Вода в водяные рубашки поступала циркуляцией из ультратермостата ТС-15. Опыты проводились следующим образом.

В стаканчик наливали 20 мл 0,001 M уксуснокислого раствора нафталина, добавлялось 20 мл дестиллированной воды или соответствующий объем раствора сульфата закисного железа. Реакционную смесь подкисляли 3 мл концентрированной H_2SO_4. Полученный гомогенный раствор перемешивался механической мешалкой (200 об/мин.) до установления требуемой температуры (обычно 15—20 мин.). За это время исследуемый Pt-электрод, обработанный предварительно хромовой смесью и тщательно промытый дестиллированной водой, приобретал постоянный потенциал, который измерялся на потенциометре П-4. В качестве нуль-инструмента служил стрелочный гальванометр с чувствительностью $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ А. Окисляющий агент прибавлялся к реакционной смеси по каплям из микробюретки с точностью делений до 0,01 мл. Каждая следующая капля прибавлялась только по установлению устойчивого потенциала системы.

На основании экспериментальных данных строились кривые потенциал системы — количество израсходованных миллилитров окислителя. Во всех случаях, когда удавалось более или менее надежно установить точку эквивалентности, число окислительных эквивалентов вычислялось по формуле

$$V_{ок} N_{ок} = VM \cdot Э,$$

где $V_{ок}$ — объем прибавленного окислителя; $N_{ок}$ — нормальность окислителя; V — объем взятого на титрование раствора нафталина; M — молярность раствора нафталина; Э — число окислительных эквивалентов (1 окислительный эквивалент соответствует $^1/_2$ O).

Сравнивая число окислительных эквивалентов, израсходованных при титровании нафталина, с литературными данными о продуктах реакции окисления нафталина тем же окислителем, мы судили о продуктах изучаемой окислительной реакции.

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление нафталина перманганатом калия. На рис. 1 изображены кривые потенциометрического титрования 0,1 N раствором перманганата калия при 70°. Кривая I представляет собой ход потенциометрического титрования ионов двухвалентного железа в уксуснокисло-водном растворе. Каждая точка на этой кривой характеризует равновесие между ионами $Fe^{+2} \rightleftarrows Fe^{+3} + e$, или суммарное равновесие согласно уравнению:

$$MnO_4^{-1} + 5Fe^{+2} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$$

Кривая II показывает ход потенциометрического титрования ионов двухвалентного железа в присутствии 0,001 M раствора нафталина в тех же условиях опыта. При сравнении кривых I и II можно установить идентичность хода титрования до прибавления 0,5 мл децинормального раствора перманганата калия. Это значит, что окислению подвергаются только ионы двухвалентного железа. Зависимость потенциала платинового индикаторного электрода от концентраций ионов закисного и окисного железа может быть выражена обычным уравнением Нернста:

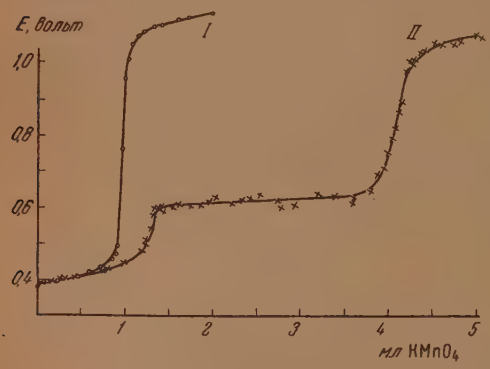


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования 0,1 N раствором перманганата калия при 70°. I — 0,01 N $FeSO_4$; II — то же в присутствии 0,001 M раствора нафталина

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}.$$

После прибавления 0,5 мл децинормального раствора и при окислительно-восстановительном потенциале системы, равном по величине +0,410 V, кривая II расходится с кривой I. Это значит, что малейший избыток ионов MnO_4^{-1} при потенциале + 0,410 V расходуется не только на окисление двухвалентного железа, но и на окисление нафталина. Иными словами, нарушается вышеуказанное равновесие между ионами

$$MnO_4^{-1} + 5Fe^{+2} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$$

так как не все прибавляемые ионы MnO_4^{-1} расходуются на окисление ионов Fe^{+2}, а часть из них окисляют также молекулы нафталина. Равновесие сдвигается влево, и концентрация ионов Fe^{+2} будет больше, чем при титровании одних ионов железа. Вследствие этого, согласно уравнению Нернста, потенциал системы будет менее положителен, чем в первом случае (кривая I). Согласно сказанному выше за величину потенциала окисления нафталина было принято значение, равное + 0,410 V.

При дальнейшем прибавлении раствора перманганата калия к реакционной смеси происходит совместное окисление ионов Fe^{+2} и молекул нафталина, причем, ионы Fe^{+2} должны окисляться во много раз быстрее. После прибавления ~ 1,40 мл 0,1 N раствора перманганата и при потенциале + 0,60 V, очевидно, практически все железо находится в виде ионов Fe^{+3} (крикая II). При дальнейшем прибавлении перманганата калия к реакционной смеси происходит медленное окисление нафталина, так как более или менее устойчивый потенциал системы устанавливается весьма

медленно. После прибавления 4 мл 0,1 N перманганата калия потенциал системы начинает быстрее расти.

Определение точки эквивалентности в данном случае несколько затруднительно. Поэтому за точку эквивалентности на кривой потенциометрического титрования нафталина (кривая II) была принята та точка, начиная с которой кривые I и II обнаруживают одинаковый ход. Эта точка в нашем случае соответствует 4,4 мл прибавленного 0,1 N раствора $KMnO_4$ и величине потенциала, равной +1,050 V.

Нами было вычислено количество окислительных эквивалентов перманганата калия, требуемое для окисления молекулы нафталина при 60°. На окисление ионо Fe^{+2} и нафталина было израсходовано 4,4 мл 0,1 N раствора $KMnO_4$ (кривая II). На окисление ионов Fe^{+2} было израсходовано 1 мл того же раствора $KMnO_4$ (кривая I). Следовательно, на окисление нафталина было израсходовано 4,4—1,0 = 3,4 мл $KMnO_4$. Число израсходованных окислительных эквивалентов перманганата калия будет равно:

$$Э = \frac{3,4 \cdot 0,1}{20 \cdot 0,001} = 17 \text{ окислительных эквивалентов}$$

Согласно литературным данным, окисление эмульсии нафталина в водной среде перманганатом калия при 100°С протекает с образованием смеси двух ароматических кислот: фталоновой и фталевой [5].

Для образования фталоновой кислоты требовалось бы 16 окислительных эквивалентов $KMnO_4$ (8 атомов кислорода), а для образования фталевой кислоты 18 окислительных эквивалентов (9 атомов кислорода). Отсюда можно сделать заключение, что окисление нафталина в уксуснокисловодном растворе в присутствии ионов железа при 70° протекает до образования смеси фталоновой и фталевой кислот. Образование этих двух кислот происходит, очевидно, одновременно, так как потенциометрическая кривая II не обнаруживает двухступенчатого окисления, а представляет собой так называемый двойной шаг.

На рис. 2 представлены потенциометрические кривые окисления ионов двухвалентного железа и молекул нафталина 0,1 N раствором перманганата калия при 20°. Кривая I (рис. 2), отвечающая окислению ионов Fe^{+2}, заметно не отличается от кривой I на рис. 1. Кривая II, характеризующая совместное окисление ионов Fe^{+2} и нафталина, имеет несколько иной характер. Потенциал окисления нафталина, как и при 70°, определяется по расхождению кривых титрования ионов Fe^{+2} без нафталина и в присутствии нафталина. Как видно на рис. 2, окисление нафталина начинается после прибавления 0,5 мл 0,1 N раствора $KMnO_4$ при потенциале, превышающем + 0,420 V. При дальнейшем прибавлении перманганата калия (кривая II) потенциал постепенно растет. При этом раствор окрашен в малиново-розовый цвет, характерный для ионов трехвалентного марганца. После прибавления каждой капли раствора $KMnO_4$ потенциал системы устанавливался десятками минут, а под конец даже часами. Нахождение конечной точки титрования затруднительно, но по ходу кривых I и II (рис. 2) за эту точку была принята точка, соответствующая 2,1 мл израсходованного $KMnO_4$ и потенциалу + 1,025 V. На титрование нафталина пошло 2,1—1 = 1,1 мл раствора перманганата калия. Обна-

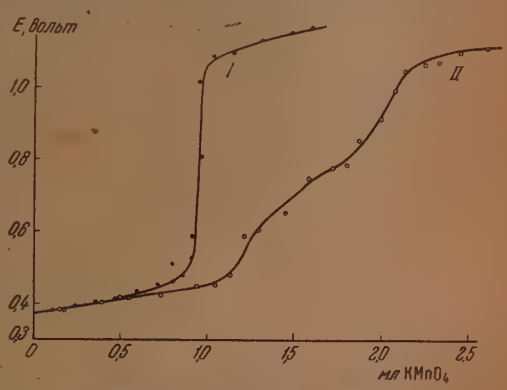


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования 0,1 N раствором перманганата калия при 20°. I — 0,01 N $FeSO_4$; II — то же в присутствии 0,001 M раствора нафталина

руженный в реакционной смеси трехвалентный марганец, как известно, устойчив в кислых средах и при более низких температурах, а в особенности в виде комплексов с органическими кислотами, например с уксусной кислотой. Постепенное накопление трехвалентного марганца в реакционной смеси вызывает, очевидно, рост окислительно-восстановительного потенциала системы. Трехвалентный марганец, как известно, является сильным окислителем с высоким окислительно-восстановительным потенциалом.

Если принять, что раскисление перманганата в данном случае идет главным образом до образования трехвалентного марганца, то нормальность раствора перманганата составляет 0,08. Количество окислительных эквивалентов было бы в этом случае равно

$$Э = \frac{1,1 \cdot 0,08}{20 \cdot 0,001} = 4,4 \text{ окислительного эквивалента.}$$

Для окисления нафталина в α-нафтохинон требовалось бы 6 окислительных эквивалентов $KMnO_4$. Образование трехвалентного марганца и α-нафтохинона при 20° весьма вероятно. Если бы при 20° окисление нафталина сопровождалось образованием фталевой кислоты, то было бы израсходовано значительно большее количество окислителя. Окисление нафталина перманганатом калия при 20° в литературе ранее не описано.

Окисление нафталина сульфатом церия

Как было отмечено выше, в случае применения сульфата церия в качестве окислителя не требуется присутствие посторонней буферной системы. Для потенциометрического исследования было взято 20 мл 0,001 *M* уксуснокислого раствора нафталина, прибавлено 20 мл дестиллированной воды и 3 мл концентрированной H_2SO_4. Исследования проводились только при 70°. При более низких температурах скорость реакции очень мала, и установление устойчивого потенциала требует много времени. Потенциометрическая кривая титрования раствора нафталина 0,1 *N* раствором сульфата церия представлена на рис. 3.

Окисление нафталина протекает в основном при медленном возрастании потенциала системы от + 0,410 до + 0,430 V. При этом следует отметить, что для установления устойчивого потенциала требуются вначале минуты, затем десятки минут, а в конце титрования потенциал системы устанавливался часами.

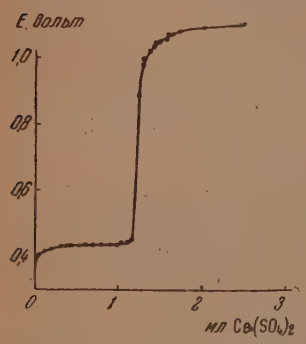


Рис. 3. Ход потенциометрического титрования 0,001 *M* раствора нафталина 0,1 *N* раствором $Ce(SO_4)_2$

После прибавления 1,14 мл раствора сульфата церия каждая следующая капля раствора его вызывает быстрое возрастание потенциала системы, что означает конец титрования. Точка эквивалентности соответствует примерно 1,2 мл прибавленного 0,1 *N* раствора сульфата церия. Количество окислительных эквивалентов равно шести. Следовательно, продуктом реакции должен являться α-нафтохинон. Наше заключение не находится в противоречии с литературными данными. Уайт и Лоуи считали, что окисление нафталина сульфатом церия протекает до образования α-нафтохинона, причем дальнейшее окисление его возможно осуществить электрохимически [6].

Имеются также другие литературные данные, подтверждающие этот взгляд. Возможно, что четкий ход кривой потенциометрического титрования (рис. 3) позволит использовать сульфат церия для цели аналитического определения нафталина.

ВЫВОДЫ

1. Предложен объективный метод определения потенциалов окисления необратимо окисляющихся веществ. По нашему методу измерению подверглись потенциалы обратимой системы, образуемой присутствующим в реакционной смеси окислительно-восстановительным буфером.

2. При окислении нафталина перманганатом калия в качестве буферной системы применялись ионы железа. Потенциал окисления нафталина определялся по расхождению кривых потенциометрического титрования. При окислении нафталина сульфатом церия не требовалось применения постороннего буфера.

3. Потенциал окисления нафталина, измеренный при 70°C в уксусно-кисло-водном растворе лежит в пределах от +0,410 до +0,420 V независимо от применяемого окислителя.

4. Одновременно с определением потенциалов необратимого окисления предложенный метод позволяет устанавливать природу продуктов окисления.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
15.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы, их физиологическое значение, ОНТИ, М., 1936.
2. R. Conant, Chem. Rev., 3, 1, 1927.
3. L. Fieser, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 5204, 1930.
4. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. 1, ИИЛ, М., 1951.
5. О. Миллер, ЖРФХО, 45, 1478, 1913; N. Cornillof, Ann. Chem. (10), 7, 276, 1927.
6. H. White, F. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., 62, 223, 1932.

К ВЛИЯНИЮ ВЛАЖНОСТИ НА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ХРОМИРОВАННОЙ ЖЕЛАТИНЫ

А. В. Фрост и *Е. А. Галашин*

Литературные данные относительно влияния влажности на общую светочувствительность хромированной желатины являются недостаточными и противоречивыми.

Например, по Эдеру [1] зависимость светочувствительности от влажности имеет максимум при влажности 15—20%. Но, согласно Элоду и Берцели [2], светочувствительность хромированной желатины непрерывно уменьшается с ростом ее влажности. Из опытов Ваттера [3] вытекает, что световое дубление не зависит от влажности. Наоборот, темновое дубление экспонированных слоев в сильной степени зависит от влажности.

Данные по влиянию влажности на спектральную чувствительность хромированной желатины отсутствуют. Область спектральной чувствительности хромированной желатины определялась Картрайтом [4]. Последний установил, что хромированная желатина чувствительна к лучам с длиной волны, меньшей чем $\lambda = 455$ $m\mu$, с максимумом чувствительности в интервале 350—420 $m\mu$.

В связи с этим представляло интерес исследовать зависимость общей и спектральной чувствительности хромированной желатины от ее влажности и уточнить роль темнового дубления.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение зависимости общей чувствительности хромированной желатины от ее влажности производилось на узких полосках матричной пленки, применяемой для гидротипной печати в цветном кино. Пленка сенсибилизировалась в 5% растворе бихромата аммония. Полоскам матричной пленки до экспозиции сообщалась различная влажность путем их выдерживания над растворами серной кислоты подобранных концентраций. Определение влажности желатины производилось весовым путем. Равновесная влажность желатины над 98% серной кислотой условно принималась за нуль.

Экспонирование испытуемых полосок с различной влажностью производилось одновременно под нейтрально серым клином с градиентом 0,1, при свете ртутной лампы сверхвысокого давления СВДШ-1000 на расстоянии 36 см в течение 30 сек. После экспозиции пленки при помощи несложного приспособления одновременно отмывались горячей водой при температуре 60° в течение 20 мин. Образовавшийся рельеф прокрашивался после сушки в растворе красителя.

Плотности полученных сенситограмм промерялись при помощи фотоэлектрического фотометра. Светочувствительность определялась по точке инерции. Чувствительность максимально-сухой желатины (условно 0%) принималась равной единице.

Для выяснения роли темнового дубления полоски матричной пленки экспонировались одновременно при одной и той же влажности под клином и затем им придавалась различная влажность. Продолжительность темнового дубления после экспозиции при этом составляла 48 час. По истечении отмеченного срока пленки отмывались, прокрашивались и фотометрировались.

Для определения спектральной чувствительности хромированной желатины и ее зависимости от влажности использован универсальный спектрограф с кварцевой оптикой. Источником света служила СВДШ-1000. Опыты производились с пленками хромированной желатины без основы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 даны кривые зависимости светочувствительности хромированной желатины от ее влажности при различных продолжительностях темнового дубления перед экспозицией (6, 20, 48 и 96 час.).

Сравнивая полученные кривые, легко видеть, что с увеличением продолжительности темнового дубления максимум светочувствительности становится все более выраженным, смещаясь при этом в сторону бо́льших влажностей. При продолжительности темнового дубления свыше двух суток в интервале влажностей 20—40% желатина без воздействия света теряла способность растворяться в горячей воде.

Полученная кривая влияния темнового дубления при различных влажностях после экспозиции на светочувствительность представлена на том же рис. 1 (кривая *5*). Обращает внимание наличие максимума на кривой в интервале влажности 20—40%.

Результаты определения влияния влажности на спектральную чувствительность представлены ниже в таблице.

Полученные данные говорят о том, что чувствительность хромированной желатины к различным участкам спектра возрастает совершенно равномерно с увеличением влажности.

Сенситограмма, полученная при влажности 20%, представлена на рис. 2. Длинноволновая граница спектральной чувствительности хромированной желатины соответствует зеленой линии ртути (546,1 $m\mu$), что совпадает с длинноволновой границей полосы абсорбции хромированной желатины.

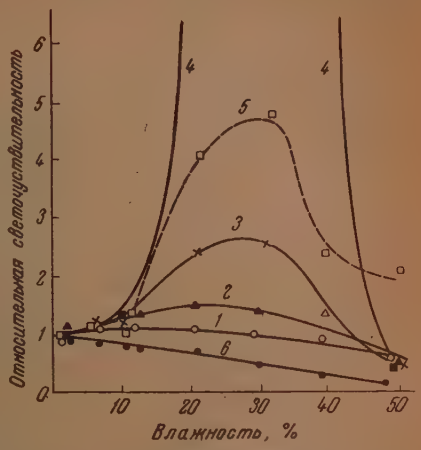


Рис. 1. Зависимость светочувствительности хромированной желатины от ее влажности при различных продолжительностях темнового дубления. *1* — темновое дубление 6 час.; *2* — темновое дубление 20 час.; *3* — темновое дубление 48 час.; *4* — темновое дубление 96 час.; *5* — кривая скорости темнового дубления; *6* — истинная зависимость светочувствительности от влажности (продолжительность темнового дубления равна нулю)

Следует отметить, что контраст хромированной желатины непрерывно возрастает с увеличением длины волны, стремясь к бесконечности у длинноволновой границы светочувствительности.

Влажность, %	Относительная чувствительность		
	546,1 $m\mu$	334,1 $m\mu$	248,2 $m\mu$
2	1,0	1,0	1,0
8	1,5	1,5	1,5
20	2,0	2,0	2,1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных можно предположить, что светочувствительность хромированной желатины является следствием двух факторов: 1) светового дубления, связанного с фотохимическим процессом разложения бихромата; 2) темнового дубления, являющегося следствием чисто химического процесса восстановления бихромата.

Темновое дубление хромированной желатины протекает независимо от процесса светового дубления. Однако чисто химический процесс темнового дубления приводит к своеобразному усилению изображения, полученного при действии света, вследствие равномерного дубления слоя

в целом. Благодаря этому светочувствительность хромированной желатины может значительно увеличиться (в несколько раз).

Скорость темнового дубления хромированной желатины сильно зависит от ее влажности. Максимальное значение скорости темнового дубления достигается при влажности желатины $\sim 30\%$. Скорость темнового дубления быстро падает с уменьшением влажности. При нулевой влажности темновое дубление, повидимому, совершенно прекращается.

Установленная зависимость скорости темнового дубления (кривая *5* рис. 1) обуславливает наличие максимума на кривой зависимости светочувствительности хромированной желатины от ее влажности.

Чем больше протекает времени от момента завершения сенсибилизазации хромированной желатины до ее проявления, т. е. чем продолжительнее процесс темнового дубления, тем больше усиление изображения, полученного действием света. Однако максимальное усиление достигается при влажности $\sim 30\%$. Если допустить, что квантовый выход процесса светового дубления убывает с увеличением влажности, как это вытекает из опытов Элода и Берцели, то отмеченное нами смещение максимума на кривой зависимости светочувствительности хромированной желатины от ее влажности становится вполне закономерным.

Если ввести соответствующую поправку на эффект усиления за счет процесса темнового дубления, то, очевидно, при этом можно определить истинную зависимость светочувствительности от влажности.

Последнее легко осуществить путем вычитания ординат (в логарифмическом масштабе) кривых *3* и *5*. В результате вычитания получается кривая *6* (рис. 1), свидетельствующая о том, что испытанная светочувствительность хромированной желатины действительно непрерывно уменьшается с увеличением влажности. Этот вывод подтверждает результаты опытов Элода и Берцели [2].

Наличие кажущегося максимума на кривых чувствительности от влажности, отмеченное впервые Эдером [1], вызвано двумя обстоятельствами. Во-первых, тем, что скорость темнового дубления резко зависит от влажности, проходя через максимум при влажности 20—40%. Во-вторых, тем, что темновое дубление неизбежно и значительно усиливает изображения на хромированной желатине, полученные в результате фотохимического разложения бихромата.

Элод и Берцели не отметили максимума на соответствующей зависимости в силу того, что светочувствительность ими оценивалась по количеству восстановленных солей хрома на 1 г желатины, что требовало слишком больших экспозиций. Количество хрома, восстановленного в результате темнового дубления, было ничтожным и не могло сказаться на результатах измерений.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость общей и спектральной чувствительности хромированной желатины от ее влажности и доказано, что общая светочувствительность хромированной желатины непрерывно уменьшается с увеличением влажности, в то время как спектральная чувствительность от последней на зависит.

2. Установлено, что область спектральной светочувствительности хромированной желатины начинается с ~ 550 $m\mu$.

3. Показано, что скорость темнового дубления резко зависит от влажности желатины, достигая своего максимального значения при влажности 20—40%. Как при нулевой влажности, так и в случае полностью набухшей желатины процесс темнового дубления практически полностью прекращается.

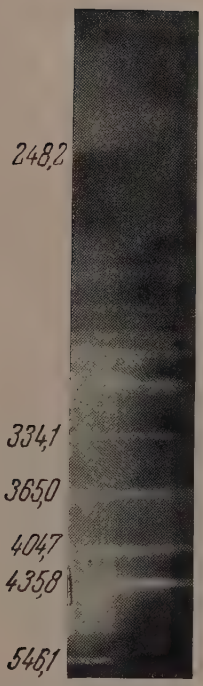


Рис. 2. Спектральная светочувствительность хромированной желатины

4. Доказано, что отмеченный Эдером факт максимальной чувствительности воздушно-сухой желатины является следствием установленной зависимости скорости темнового дубления от влажности.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Eder, Handb. d. Phot., 4, № 2, 1926.
2. E. Elôd, N. Berczeli, Koll.-Zs., 75, 202, 1936.
3. O. Watter, Phot. Korr., 71, 9, 1935.
4. H. M. Cartwright, Phot. Jour., 63, 265, 1933.

ДИСКУССИЯ

ОТВЕТ НА ЗАМЕЧАНИЯ Е. Я. МИНДОВИЧА

Р. М. Васенин

Замечания Е. Я. Миндовича [1] по поводу статьи «О возможности вычисления потенциалов нулевого заряда» [2] представляют несомненный интерес. Во-первых, они показывают определенную заинтересованность физико-химиков к затронутым в нашей работе вопросам. Во-вторых, содержат ряд ценных методических указаний, способствующих лучшему пониманию неясных и спорных положений, неизбежных в любой научной работе.

В последнее время многими авторами [3] отмечалась аналогия между разностью потенциалов нулевого заряда и контактной разностью потенциалов. Контактная разность потенциалов (U), измеряемая экспериментально, связана с разностью работ выхода электронов (φ) линейным уравнением

$$U_{1,2} = \varphi_1 - \varphi_2.$$

В этом уравнении не учитывается поправка на эффект Пельтье и поправка, вызываемая различием в числе свободных электронов в металлах. Величины этих поправок очень малы и не превышают ошибок опыта, поэтому уравнение можно считать довольно точным.

Исходя из указанных соображений, мы пришли к выводу, что между потенциалом нулевого заряда металла $\mathcal{E}$ и работой выхода электрона должна существовать закономерная связь. Эта связь была выражена нами в виде линейного уравнения

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + b\varphi, \qquad (6^*)$$

где b — коэффициент, равный 0,86, а $\mathcal{E}^\circ$ — постоянная, равная — 4,25V по нормальному водородному электроду.

Величина $\mathcal{E}^\circ$, по нашему мнению, имеет ясный физический смысл. Работа выхода — это величина, характеризующая минимальное количество энергии, которое нужно затратить, чтобы удалить электрон из металла. Она показывает, насколько велик тот «потенциальный барьер» [4], который препятствует выходу электрона из металла. Чем меньше работа выхода, тем меньше потенциальный барьер, т. е. тем меньше энергия связи электрона с металлом [5,7]. Предельный случай, когда работа выхода равна нулю, мы можем рассматривать как исчезновение потенциального барьера или уменьшение энергии связи электрона с металлом до нуля. При этом член $b\varphi$ правой части уравнения (6) превращается в нуль, и, следовательно, величина $\mathcal{E}^\circ$ будет равна по водородной шкале потенциалу нулевого заряда такого воображаемого электрода, у которого на границе со средой потенциального барьера нет.

Исчезновение потенциального барьера между металлом и средой означает равенство потенциалов внутри и вне металла, равенство потенциалов в обеих фазах. Такое состояние мы можем принять за нулевое и величину $\mathcal{E}^\circ$ охарактеризовать как абсолютный нуль шкалы потенциалов нулевого заряда.

Здесь же необходимо ответить на вопрос Е. Я. Миндовича, почему экстраполяция кривой на рис. 2 [2] приводилась к значению — 4,25, а не — 4,046 V, рассчитываемой по уравнению (7). На рис. 2 [2] дана связь между нормальными электродными потенциалами и работой выхода электронов. Зависимость между ними не совершенна, однако позволяет утверждать, что с уменьшением работы выхода нормальные электродные потенциалы имеют явно выраженную тенденцию к увеличению отрицательного значения и сближению их со значениями потенциалов нулевого заряда. Когда работа выхода становится равной нулю, значения потенциала нулевого заряда и нормального электродного потенциала в принципе должны совпадать. Уравнение (7), связывающее нормальные электродные потенциалы с работой выхода, дает для этого случая ($\varphi = 0$) значение E, равное —4,046 V. Экстраполяция кривой к точке —4,25 V, а не — —4,046 V диктовалась необходимость подчеркнуть, что величина абсолютного нуля шкалы потенциалов нулевого заряда и шкалы электродных потенциалов должна

*Обозначение уравнений в настоящей заметке сохранено прежним.

меть одно и то же значение, несмотря на то, что точного значения их мы пока дать не можем.

Точный характер уравнения (6) обусловлен тем, что сравнению подвергаются однотипные величины — потенциал нулевого заряда и работа выхода, — являющиеся поверхностными свойствами. Этого нельзя ожидать при сравнении разнородных свойств, скажем, объемных и поверхностных. Конечно, между последними, в свою очередь, имеется определенная зависимость, как, например, между поверхностным натяжением и величиной, обратной атомному объему [6], но эти зависимости не должны иметь характер точных. Разброс экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 [2], обусловлен, повидимому, только неточностью опытного определения работ выхода, но не характером самого уравнения. Кроме того, величина потенциала нулевого заряда электрода зависит от среды: присутствия в растворе поверхностно-активных молекул, ионов и т. д., что совершенно не учитывалось нами при построении графика (рис. 1). Используя данные разных авторов [8, 9] по работам выхода электронов, можно получить несколько отличающиеся друг от друга значения постоянных в уравнении (6). Так мы получили [2] для постоянной $\mathcal{E}^\circ$ два значения: —4,25 и —4,3 V. По мере уточнения значений работ выхода и потенциалов нулевого заряда значения постоянных в уравнении (6) будут уточняться. Это положение неоднократно подчеркивалось в статье [2], и поэтому факт получения двух значений для $\mathcal{E}^\circ$ в уравнении не должен вызывать недоумения.

Найденное значение постоянной $\mathcal{E}^\circ$, равное —4,25 V (или —4,3V), близко по величине к —3,97 V — абсолютному нулю электродных потенциалов, найденному Е. Н. Гапоном [10], а также к величине 4,39 V, полученной Е. А. Каневским [11], и 3,8 V, определенной П. А. Загорец [12]. Сравнение данных этих авторов производилось с величиной —4,25 V, как наиболее надежной. Во всяком случае это сравнение дает

Потенциалы нулевого заряда

Металл	φ (eV)	Ссылка	ε(V) рассчитанная по отношению к н. в. э.*
Re	5,04	[13]	+0,08
	5,1	[9]	+0,13
Rh	4,72	[13]	—0,18
	4,65	[9]	—0,25
Se	4,72	[9]	—0,18
	4,89	[15]	—0,05
Po	4,58	[15]	—0,31
Ir	4,57	[9]	—0,32
Os	4,7	[13, 15]	—0,21
	4,55	[9]	—0,34
Ru	4,52	[9]	—0,36
	4,53	[13, 15]	—0,37
Hf	4,52	[9]	—0,36
B	4,5	[9]	—0,39
Bi	4,28	[9]	—0,57
V	4,11	[9]	—0,72
Zr	4,15	[15]	—0,71
U	3,27	[13]	—1,43
	3,74	[9]	—1,03
Th	3,38	[13]	—1,35
	3,41	[9]	—1,32
La	3,3	[9]	—1,41
Nd	3,3	[9]	—1,41
Sm	3,2	[9]	—1,5
Pr	2,7	[9]	—1,93
Cr	4,51	[9]	—0,37
	4,6	[13]	—0,30

* н. в. э. — нормальный водородный электрод.

возможность полагать, что такое совпадение данных, полученных различными методами, не может быть случайным и что величина абсолютного нулевого электродного потенциала имеет реальное значение, близкое к —4 V по водородной шкале. Точное определение значения $\mathscr{E}^\circ$ и E° потребует большой экспериментальной работы по работам выхода и потенциалам нулевого заряда в чистых и строго одинаковых условиях.

В предыдущей работе нами была дана таблица потенциалов нулевого заряда ряда металлов. Для некоторых металлов потенциалы нулевого заряда не были рассчитаны, хотя данные по работам выхода для них в литературе имеются. Для того чтобы сделать таблицу потенциалов нулевого заряда более полной, мы рассчитали потенциалы нулевого заряда этих металлов. Полученные даные сведены в таблицу. В эту же таблицу мы включили новое значение потенциала нулевого заряда хрома, так как приведенная ранее величина потенциала нулевого заряда хрома нам представляется сильно заниженной. Большинство авторов [13, 9] для работы выхода электрона из хрома дают величину порядка 4,5—4,6 eV, а не 3,72 eV, как мы приняли в предыдущей работе.

Выбор водородного электрода в качестве электрода сравнения обусловлен, как это уже отмечалось в литературе [14], только исторической традицией. В водных растворах положение водородного электрода в ряду напряжений имеет большое значение, так как им определяется взаимодействие металлов с водой, кислотами и щелочами. Однако в учении об электродных потенциалах водородный электрод ничем не примечателен, и в качестве электрода сравнения можно было бы выбрать любой электрод. Для сравнения электродных потенциалов в различных средах В. А. Плесков [14], например, предлагает цезиевый или рубидиевый электроды.

Сравнение потенциала того или иного электрода с электродом сравнения дает ответ на вопрос о знаке и величине потенциала данного электрода относительно электрода сравнения. Если сравнение электродных потенциалов производится, как это обычно принято, с нормальным водородным электродом, то в этом случае определяются знак и величина потенциала электрода по отношению к водородному электроду. Е. Я. Миндович совершенно справедливо отмечает, что такие металлы, как свинец, олово, кобальт, хром, таллий и кадмий, имеют орицательный потенциал относительно водородного электрода (речь идет о нормальных электродных потенциалах). Следовательно, по мысли Е. Я. Миндовича, эти металлические поверхности имеют отрицательный заряд. В то же время из графиков рис. 2 и 3 нашей статьи [2] следует, что перечисленные металлы имеют положительный заряд.

Какое же утверждение является правильным и почему возникло это противоречие? На первый вопрос Е. Я. Миндович отвечает правильно, исходя из соотношения, связывающего нормальный электродный потенциал, потенциал нулевого заряда и потенциал двойного ионного слоя. Но в чем причина указанного противоречия, Е. Я. Миндович не объясняет. Дело в том, что при такой постановке вопроса смешиваются два различных понятия; понятие о величине и знаке потенциала электрода относительно электрода сравнения и понятие о величине и знаке заряда поверхности относительно раствора, содержащего одноименные с металлом ионы. Смешивать же или отождествлять их, нам кажется, нельзя. Действительно, если мы примем, что электрод сравнения определяет знак заряда металлической поверхности относительно раствора, тогда по отношению, например, к цезиевому или калиевому электроду сравнения (а мы вправе выбрать в качестве электрода сравнения любой электрод) все металлы должны иметь положительный заряд, а по отношению к золотому — отрицательный. Очевидно, что величина и знак потенциала электрода относительно электрода сравнения еще ничего не говорят нам о знаке и величине заряда поверхности электрода по отношению к раствору, в который погружен данный электрод.

Сказанное можно пояснить следующим примером. Нормальный электродный потенциал никеля (—0,23 V) более положителен, чем нормальный электродный потенциал кадмия (—0,40 V). Можно было бы ожидать, что никелевый электрод имеет положительный заряд, а кадмиевый — отрицательный. Однако это не так. Как следует из графика (рис. 2, 3), никель по отношению к раствору заряжается отрицательно, а кадмий — положительно. Таким образом, можно сказать, что величина и знак заряда поверхности электрода определяются относительным положением нормального электродного потенциала и потенциала нулевого заряда.

Замечание Е. Я. Миндовича по вопросу о равенстве значений калиевого электрода в водных растворах и расплавах, безусловно, правильно. Отождествление указанных потенциалов действительно является гипотетическим и было вынуждено необходимостью дать хотя бы приближенное сравнение потенциалов нулевого заряда и постоянной $\mathscr{E}^\circ$ уравнения (6) в различных средах. Несмотря на гипотетичность такого равенства, нам представляется, что оно имеет под собой реальную основу.

Не имея возможности экспериментального сравнения потенциалов металлических электродов в водных растворах и расплавах, мы тем не менее можем отметить, что потенциалы щелочных металлов в водных растворах, например, отличаются друг от друга на незначительную величину. То же можно сказать о потенциалах этих электродов и расплавах и других растворителях. Действительно, в водных растворах потенциалы щелочных металлов лежат в пределах от —3,01 до —2,71 V, т. е. максимально отличаются друг от друга на 0,30 V; в жидком аммиаке на 0,39 V, в гидразине на

0,37 V; в безводной муравьиной кислоте на 0,11 V и в ацетонитриле на 0,36 V [14]. А если, согласно «методу нормальных потенциалов» В. А. Плескова [14], ограничиться такими металлами, как калий, рубидий и цезий, дающими при растворении ионы с большим радиусом и малой энергией сольватации, то различие в величинах потенциалов будет еще меньше: в водных растворах 0,01 V, в жидком аммиаке 0,05 V, в гидразине 0,01 V, в безводной муравьиной кислоте 0,09V, в ацетонитриле 0,01 V и в расплавах 0,16 V [14].

Это значит, что какой бы растворитель мы ни взяли, нормальные электродные потенциалы щелочных металлов в нем отличаются друг от друга на небольшую величину. Поэтому можно полагать, что при переходе от одного растворителя к другому нормальные электродные потенциалы калия, рубидия и цезия изменяются незначительно. Это обстоятельство позволило нам принять потенциал калиевого электрода в расплаве равным потенциалу калиевого электрода в водном растворе. При этом мы, конечно, ясно отдавали себе отчет, что точного равенства потенциала калия в расплаве и растворе не может быть. Тем не менее сравнение нормальных потенциалов в водных растворах и расплавах показало, что величина абсолютного нуля шкалы потенциалов нулевого заряда существенно не зависит от природы растворителя и имеет одинаковое значение как для водных растворов, так и для расплавов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
20.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Миндович. Журн. физ. химии, 28, 757, 1954.
2. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953.
3. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136, 215, 415, 1928; С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 19, 1, 1945.
4. Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме, Гостехиздат, 1947, стр. 86.
5. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 112, 438, 1952.
6. С. Н. Задумкин, ЖЭТФ, 24, 615, 1953.
7. Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, ГИТТЛ, 1950, стр. 112—120.
8. Справочник химика, т. 1, стр. 290. Госхимиздат, 1951.
9. H. B. Michaelson, Journ. Appl. Phys., 21, 536, 1950.
10. Е. Н. Гапон, ДАН, 56, 707, 1947; Журн. физ. химии, 20, 1209, 1946.
11. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 22, 1397, 1948; 25, 854, 1951, 26, 633, 1952.
12. П. А. Загорец, Диссертация, МХТИ, 1951.
13. Г. Герман и С. Вагенер, Оксидный катод. Гостехиздат, 1949, стр. 118—127.
14. В. А. Плесков, Успехи химии, 16, 264, 1947.
15. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, ГИТТЛ, 1949, стр. 113.

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О РАБОТЕ С. И. ДРАКИНА «ПЕРЕНОС И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ»

Богдан Барановски

В работе С. И. Дракина [1] сделана попытка теоретического рассмотрения явления относительного переноса компонентов металлических сплавов в постоянном электрическом поле. В связи с этой работой возникают настоящие замечания:

1. Основные уравнения, представляющие распределение концентраций растворенного компонента в стационарном состоянии (термин «состояние равновесия», которым пользуется С. И. Дракин, кажется неоднозначным) [уравнения (3) и (4) в этой работе], выведены на основании классической термодинамики. Применение этих уравнений возможно только для состояния термодинамического равновесия. О таком состоянии в рассматриваемом явлении говорить невозможно, так как процесс электродиффузии неразрывно связан с необратимым прохождением электрического тока. Предположенный С. И. Дракиным вывод был бы обоснован только в том случае, если бы был возможен обратимый круговой процесс переноса растворенного компонента первый раз за счет работы изменения концентрации и другой раз за счет электрической работы. Подход С. И. Дракина является, таким образом, применением так называемого метода Томсона к явлению электродиффузии [2]. Метод этот применил впервые В. Томсон к термоэлектрическим явлениям в металлах [3]. Несмотря на то что результаты метода Томсона не противоречат в некоторых случаях экспериментальным данным, этот метод в своей первоначальной форме не имеет теоретического обоснования [4]. Вследствие наличия в настоящее время современного метода термодинамики необратимых процессов точнее было бы опираться на него [2]. Те же самые замечания относятся к выводу уравнения для диффузионного потенциала в металлических сплавах, примененному К. Шварцем [5].

2. Общее уравнение распределения активностей в стационарном состоянии [уравнение (3) в работе С. И. Дракина] относится только к частному случаю, а именно к случаю обмена местами одного атома растворенного компонента с одним атомом растворителя. Такая схема может иметь, в самом деле, применение в случае приблизительно одинаковых парциальных объемов обоих компонентов жидкого сплава [6], или при обмене местами компонентов в узлах кристаллической решетки в сплаве [7]. В работе Дракина (см. табл. 1) полученные формулы применяются к системам, в которых условие равенства атомных объемов, вероятно, не имеет места (например, система Hg — Au [6]). В этом случае разность «средних зарядов обоих компонентов» (в работе С. И. Дракина $\nu' - \nu''$) была бы единственно эффективным зарядом, перенесенным при замене положения одного атома растворенного компонента. В формализме термодинамики необратимых процессов это является своеобразным «зарядом переноса».

3. Сомневаемся, насколько справедлив вывод, сделанный С. И. Дракиным в последней части его работы: как видно из таблицы, большинство разностей средних зарядов ионов значительно меньше единицы, что говорит о том, что в таких металлах, как ртуть, сравнительно небольшая часть электронов является свободной. Исключение составляют схемы Pd — H и Fe — C. В этих случаях разность средних зарядов гораздо больше. Это, повидимому, говорит о том, что такие сильно отличающиеся от металлов атомы, как H и C, в значительной степени «ионизированы». Здесь непосредственно не видно, почему разность зарядов обоих компонентов сплава позволяет сделать вывод о степени диссоциации атомов растворителя в случае амальгам или растворенного вещества в случае систем Pd — H и Fe — C.

4. Кажется также сомнительным, будет ли возможно на основании предложений С. И. Дракина объяснить явление инверсии переноса, наблюдаемое в некоторых амальгамах [8].

Ягеллонский университет
Кафедра теоретической физики
Краков (Польша)

Поступила
8.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Дракин, Журн. физ. химии, **27**, 1586, 1953.
2. S. R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes North Holland Publ. Comp., 1951; K. G. Denbigh, Thermodynamics of the Steady State, Methuen, 1951.
3. W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **3**, 225, 1854.
4. L. Boltzmann, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. II, **96**, 1258, 1887; Wiss. Abh., **3**, 321, 1909.
5. K. Schwarz, Zs. phys. Chem., **A154**, 245, 1931.
6. K. Schwarz, Zs. phys. Chem., **A164**, 223, 1933.
7. C. Wagner, Zs. phys. Chem., **A164**, 231, 1933.
8. R. Kremann, Monatsh. f. Chem., **56**, 35, 1930.

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПО ФОРМЕ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

Н. Н. Красовский, Ю. П. Никитин, О. А. Есин и С. И. Попель

В 12-м номере Журнала физической химии за 1953 г. опубликовано письмо А. Ю. Кошевник, М. М. Кусакова и Н. М. Лубман, в котором авторы приводят таблицу для расчета поверхностного натяжения по форме лежащей капли [1]. В основу этой таблицы положены данные Башфорта и Адамса [2], полученные на основании изучения капель воды и ртути. На тех же данных основываются таблицы Тэйлора и Александера [3].

В связи с этим письмом нам хотелось бы подчеркнуть следующее:

Использование эмпирических данных Башфорта и Адамса обусловлено, как известно, тем обстоятельством, что аналитическое интегрирование основного дифференциального уравнения формы меридионального сечения капли до сих пор никем не осуществлено. Это уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=\frac{(d_1-d_2)\,gx}{\sigma}+\frac{2}{R_0}. \qquad (1)$$

В нем σ — поверхностное или межфазное натяжение; R_0 — радиус кривизны в вершине капли; d_1 — плотность вещества, составляющего каплю; d_2 — плотность окружающей ее среды; g — ускорение силы тяжести; x — ордината точки на поверхности капли; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны элемента поверхности в рассматриваемой точке.

Непосредственное применение его затруднено тем, что измерение радиусов кривизны капли или ее снимка сопряжено с большими ошибками. Поэтому возник ряд приближенных решений уравнения (1), каждое из которых справедливо только для того или иного диапазона размеров капли.

Ограниченная применимость подобных аналитических решений и обусловила широкое использование эмпирических таблиц Башфорта и Адамса.

Однако имеется и другой путь интегрирования основного уравнения капли,— а именно — графический. Впервые этот метод был применен в 1893 г. нашим соотечественником Н. П. Кастериным [4]. Авторами настоящего письма был разработан и опубликован в 1952 г. иной, более удобный способ графического интегрирования уравнения лежащей капли [5].

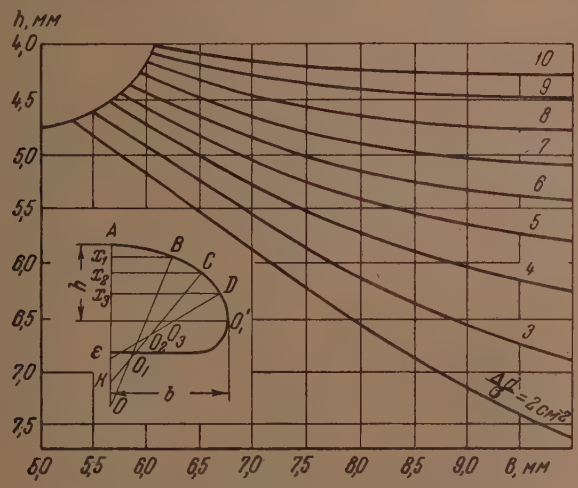
Основы его кратко сводятся к следующему. Так как поверхность капли симметрична относительно вертикальной оси AO, то ее можно получить вращением кривой $АДЕ$ (см. рисунок) вокруг этой оси. Как известно, на поверхности вращения один главный радиус кривизны в любой точке совпадает с радиусом кривизны в плоскости меридионального сечения, а второй в перпендикулярной плоскости — равен отрезку нормали между точкой поверхности и осью вращения. Эти свойства главных радиусов кривизны используются в расчете.

Построение кривых зависимости ширины капли $2b$ от высоты h при заданном отношении $\frac{\Delta d}{\sigma}$ выполняется следующим образом: задаваясь произвольными значениями $\frac{\Delta d}{\sigma}$ и R_0 из центра O, лежащего на оси симметрии капли, проводят в каком-либо масштабе малую дугу, затем подставляют в уравнение (1) найденную из чертежа координату x_1 точки B и, полагая $R_1 = R_0$ определяют R_2 в точке B. Далее, радиусом R_2 проводят из центра O_1, лежащего на отрезке BO, дугу BC. По чертежу определяют x_2 и R_1' — CK. Подставляют их в уравнение (1) и находят R_2'. Из центра O_2 этим радиусом проводят дугу CD и т. д. Построение ведется до тех пор, пока центр кривизны не окажется на одной горизонтали с точкой O_1', лежащей на экваторе капли. Чем короче проводятся дуги AB, BC, CD и т. д., тем точнее составленная из них кривая воспроизводит действительный контур меридионального сечения капли.

Повторяя построения при различных значениях R_0, но для постоянной величины $\frac{\Delta d}{\sigma}$, можно получить ряд точек O_i'. По этим точкам в прямоугольной системе координат b и h проводят кривую $h = f(b)$, которая является геометрическим местом точек, удовлетворяющих условию $\frac{\Delta d}{\sigma}$ = const при различных размерах капли.

Выполняя аналогичные построения для других значений $\frac{\Delta d}{\sigma}$, можно получить семейство кривых, представленное на рисунке. При помощи этого графика легко определить величину поверхностного или межфазного натяжения, если известна разность плотностей сред Δd и экспериментально найдены ширина капли и высота ее от экватора.

Описанная методика имеет ряд преимуществ. Она применима к каплям произвольных размеров и формы. При наличии графиков вычисления чрезвычайно просты. При соответствующем построении кривых расчет по ним может быть выполнен с большой наперед заданной степенью точности.



Кривые для определения межфазного или поверхностного натяжения по форме лежащей капли

В качестве иллюстрации приводим таблицу, в которой сопоставлены результаты, найденные этим способом и по данным А. Ю. Кошевник, М. М. Кусакова и Н. М. Лубман. Совпадение нужно признать весьма хорошим.

Таблица сравнения величин $\frac{\Delta d}{\sigma}$, найденных при помощи таблиц [1] и графически [5]

№ по пор.	Размеры капли		$\frac{1}{h}$*	Значение $\frac{\Delta d}{\sigma}$ (см²)	
	h	R		по таблицам [1]	графически [5]
1	6,65	8,16	0,2045	1,87	1,95
2	5,00	6,00	0,2313	2,98	2,86
3	6,15	9,50	0,06941	4,07	4,00
4	5,40	7,32	0,1191	3,99	4,02

* По данным [1].

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Кафедра теории металлургических
процессов
Свердловск

Поступила
20. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

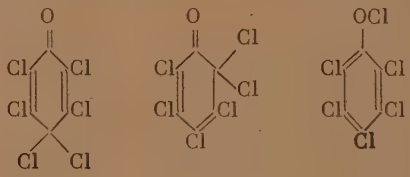
1. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков и Н. М. Лубман, Журн. физ. химии, 24, 1887, 1953.
2. Bashfort, Adams, An. Attempt to test the Theoreis of Capillary Action. Cambridge, 1883.
3. N. R. Tavde, K. G. Parvatikar, Indian Journal of Physics, 25, 473, 1951.
4. Н. П. Кастерин, ЖРФХО, 25, 203, 1893.
5. С. И. Попель, О. А. Есин и Ю. П. Никитин, ДАН СССР, 83, 258, 1952.

ПО ПОВОДУ СТРОЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛХЛОРОВ

Е. А. Шилов и А. А. Ясников

В письме в Редакцию Журнала физической химии [1] П. П. Шорыгин и М. И. Гостев отказываются от своего прежнего утверждения [2], что низкоплавкий изомер пентахлорфенолхлора имеет структуру эфира хлорноватистой кислоты. Они допускают теперь (не совсем только уверенно), что это соединение могло бы иметь структуру 2, 2, 3, 4, 5, 6-гексахлорциклогексадиенона-1 (или, короче, орто-хинонхлорида (II).

Как в статье [2], так и в письме [1] можно заметить странное невнимание авторов к правилам теории строения органических соединений. В прежней работе [2] П. П. Шорыгин и М. И. Гостев упустили, что изомерам пентахлорфенолхлора могут принадлежать не только структуры пара-хинонхлорида (I) и эфира хлорноватистой кислоты (III), но еще и третья структура — орто-хинонхлорида (II):



(I) (II) (III)

Мы отметили это обстоятельство в примечании к статье, опубликованной в Докладах Академии наук СССР в 1951 г. [3]. Мы писали тогда: «Хотя спектральные данные согласуются, повидимому, с выводами Шорыгина и Гостева, надо все-таки заметить, что низкоплавкое соединение могло бы быть не гипохлоритом, а орто-изомером циклогексадиеноновой структуры. Хиноидное строение низкоплавкого пентахлорфенолхлора подтверждается и его желтой окраской».

Однако наше замечание, повидимому, не показалось убедительным авторам работы о пентахлорфенолхлоре. В 1952 г. в Докладах АН СССР появилась статья М. И. Гостева (вместе с А. Н. Шидловской и Я. К. Сыркиным) [4], в которой снова приводились гипохлоритные формулы для низкоплавких изомеров пентахлорфенолхлора и пентахлорфенолброма без упоминания о том, что структурно возможны изомерные орто-хиноидные формы.

Теперь, отказавшись от гипохлоритных форм и допуская орто-хиноидную структуру, П. П. Шорыгин и М. И. Гостев впадают в другую крайность. Они полагают, что структура орто-хинонхлорида для их низкоплавкого соединения еще не доказана и требует дополнительного обоснования.

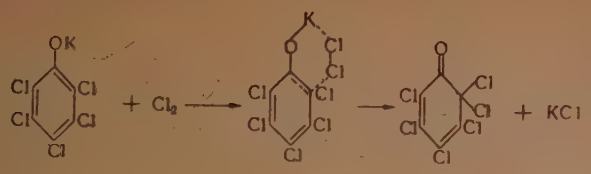
Между тем, по правилам теории строения для пентахлорфенолхлора можно предвидеть только три сколько-нибудь вероятные структуры (I), (II) и (III) (структуры с изменением скелета исключаются по химическим отношениям пентахлорфенолхлоров). Если структура эфира хлорноватистой кислоты, на основании новых спектроскопических данных, исключена, а формула (I) принадлежит высокоплавкому изомеру, то для низкоплавкого изомера невозможна никакая другая структура, кроме структуры (II). Поэтому намечаемое авторами рентгенографическое исследование низкоплавкого изомера излишне, если оно предназначается только для определения структуры этого соединения.

Заметим еще, что П. П. Шорыгин и М. И. Гостев проявляют невнимание и к современной теории органических превращений. В письме [1] они указывают: «Сам путь получения соединения (II) (низкоплавкого изомера) говорит в пользу ароматического строения». (Такого же рода суждения имеются и в статье [2].)

Имеется в виду, очевидно, что при действии хлора на пентахлорфенолкалий атом хлора должен стать на место калия у кислорода

$$C_6Cl_5OK + Cl_2 \rightarrow C_6Cl_5OCl + KCl.$$

Современная теория не видит никакой необходимости в таком течении реакции. Напротив, теоретически более выгодна схема, непосредственно приводящая к изомеру циклогексадиеноновой структуры:



Ни «путь получения», ни химические реакции не могут служить для выбора между структурами (II и III).

Наиболее убедительным и прямым способом решения этой задачи было бы применение меченого хлора, аналогично тому, как меченый бром был использован для выяснения строения трибромфенолброма [3].

Поступила
14.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин и М. И. Гостев, Журн. физ химии, 28, 762, 1954.
2. П. П. Шорыгин и М. И. Гостев, Журн. физ. химии, 24, 938, 1950.
3. А. А. Ясников и Е. А. Шилов, ДАН, 78, 927, 1951.
4. А. Н. Шидловская, М. И. Гостев и Я. К. Сыркин, ДАН, 87, 101, 1952.

ЗАМЕЧАНИЕ К СТАТЬЕ ТОЛПИНА, ДЖОНА И ФИЛЬДА

Ф. Ф. Волькенштейн

В недавно появившейся статье Толпина, Джона и Фильда [1] подробно реферируется и обсуждается моя работа «О некоторых особенностях адсорбции, обусловленных тепловым беспорядком на поверхности кристалла», опубликованная в 1949 г. [2].

Авторы, в частности, приводят полученную мною теоретическую формулу, выражающую зависимость общего числа адсорбционных центров N от степени заполнения поверхности N_B:

$$N = \frac{1}{2}\{N_B - \beta + X + \sqrt{(N_B - \beta - X)^2 + 4Z\beta}\}. \qquad (1)$$

Здесь N — общее число адсорбционных центров (свободные + занятые); N_B — число занятых адсорбционных центров; X — величина, характеризующая биографический беспорядок на поверхности кристалла, представляющая собой число дефектов при температуре абсолютного нуля; величина Z представляет собой разницу между максимальным и минимальным беспорядком, осуществляющимся на данной поверхности (соответственно при $T \to \infty$ и $T \to 0$); величина β имеет вид $\beta = \beta_0^{-\frac{U}{kT}}$. Случай $Z = 0$ означает отсутствие теплового беспорядка. В этом случае мы должны иметь $N = X$.

Авторы отмечают в сноске, что в моей формуле (1) перед корнем нужно брать знак минус, а не знак плюс, как это сделано у меня, что знак плюс является, повидимому, ошибкой, ибо при таком выборе знака формула (1) при $Z = 0$ приводит, как считают авторы, к физически бессмысленному результату. Поэтому авторы «исправляют» формулу (1), заменяя знак плюс знаком минус, и дальше оперируют с такой, ими «исправленной», формулой.

Считаю необходимым заметить, что это «исправление» является ошибочным. В формуле (1) знак перед корнем выбран правильно [знак плюс, стоящий в (1), не является ни ошибкой и ни опечаткой].

Если в (1) знак плюс заменить знаком минус, как это делают американские авторы, то формула (1) приводит при этом к заключению, что $N < N_B$, что бессмысленно. В этом легко убедиться, если выражение (1) переписать так*:

$$N - N_B = \frac{1}{2}\{(X - \beta - N_B) + \sqrt{(X - \beta - N_B)^2 + 4\beta(Y - N_B)}\},$$

где $Y = X + Z > N_B$. Легко видеть, что при перемене знака у корня мы получаем $N < N_B$.

Если в формуле (1) положить $Z = 0$, то будем иметь:

$$N = \frac{1}{2}\{(N_B - \beta + X) + |N_B - \beta - X|\} = \frac{1}{2}\{(N_B - \beta + X) - (N_B - \beta - X)\} = X,$$

как и должно быть. Действительно, при $Z=0$ мы имеем $X \geqslant N_B$, т. е. $N_B - \beta - X < 0$. Физически бессмысленный результат в случае $Z=0$ формула (1) дает не при том выборе знака перед корнем, который сделан в (1), а как раз при том выборе, который делают Толпин, Джон и Фильд.

---

* Действительно, подкоренное выражение в (1) можно переписать так:

$$(N_B - \beta - X)^2 + 4Z\beta = \{(N_B - X) - \beta\}^2 + 4(Y - X)\beta =$$
$$= \{(X - N_B) + \beta\}^2 + 4(Y - X)\beta = \{(X - N_B) - \beta\}^2 + 4(X - N_B)\beta +$$
$$+ 4(Y - X)\beta = (X - N_B - \beta)^2 + 4(Y - N_B)\beta.$$

Далее авторы приводят полученную мной теоретическую формулу, выражающую закон падения дифференциальной теплоты адсорбции Q с заполнением N_B:

$$Q = q - \frac{u}{2}\left\{1 + \frac{N_B - \beta - X}{\sqrt{(N_B - \beta - X)^2 + 4Z\beta}}\right\}. \qquad (2)$$

Если в (1) знак плюс перед корнем заменить знаком минус, то и в формуле (2), которая получается из формулы (1), произойдет такая же перемена знака перед корнем. Американские авторы, будучи последовательными, это и делают и записывают мою формулу (2) с противоположным знаком перед корнем.

При этом получается явно нелепый результат, который авторы, повидимому, не замечают. Действительно, если моя формула (2) дает падение Q по мере увеличения N_B, то формула (2), «исправленная» указанными авторами (перемена знака перед корнем), дает, наоборот, возрастание Q при росте N_B, т. е. не падение, а возрастание дифференциальной теплоты с заполнением. Это становится вполне очевидным, если формулу (2) переписать так:

$$Q = q - \frac{u}{2}\left\{1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4Z\beta}{(N_B - \beta - X)^2}}}\right\}.$$

Таким образом, Толпин, Джон и Фильд ошибаются, когда указывают на «ошибку» в знаке в моих теоретических формулах и когда «исправляют» эту мою «ошибку». Ошибка американских авторов проистекает от того, что они не замечают, что величина, стоящая в круглых скобках в (1), при $Z = 0$ является отрицательной, а не положительной.

Поступила
12. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Tolpin, G. S. John a. E. Field, Advances in Catalysis, Vol. V, p. 249—254, New-York, 1953.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, т. VII, стр. 360, Изд. АН СССР, 1949; см. также Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, **23**, 917, 1949.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О РАСЧЕТЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАБОТЕ М. СМУТЕКА

С. В. Горбачев

В последние годы нами впервые систематически было исследовано влияние температуры на скорость процессов электролиза. Эти исследования в некоторой степени восполнили весьма существенный пробел в изучении процессов электролиза, так как опыт химической кинетики показал важность фактора температуры для выяснения механизма реакций и для количественного их выражения. Эти исследования обнаружили ряд закономерностей. Была установлена линейная зависимость между логарифмом плотности тока и обратной температурой [1, 2]. Было показано, что в процессах, связанных с концентрационной поляризацией, энергия активации имеет тот же порядок, как и при процессах диффузии электролита в растворах [2, 3, 4]. При химической поляризации наблюдаемая энергия активации имеет существенно большие значения, характерные для реакций в растворах [2, 3, 5]. Было установлено, что энергия активации в процессах, связанных с концентрационной поляризацией, не зависит от потенциала поляризации [3, 6]. Напротив, при химической поляризации энергия активации меняется с ростом поляризации. Эта зависимость энергии активации от потенциала поляризации оказалась существенно иной, чем можно было ожидать по теории Фольмера [3, 5]. Вместе с тем обнаружилось, что известная формула Тафеля, весьма удовлетворительно описывающая процессы электролиза, связанные с водородным и кислородным перенапряжением, теряет свое значение для других процессов или условно соблюдается лишь в узких пределах плотностей тока [3, 5, 6].

Исследование процессов электролиза с выделением металлов из растворов простых солей позволило установить, что в определенных условиях решающее значение получает фазовая поляризация [1 2, 7, 8, 4]. При наличии фазовой поляризации зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры выражается не прямыми, как при химической и концентрационной поляризации, а кривыми, которые обычно проходят через максимум.

Таким образом, появился ряд новых опытных фактов, требовавших объяснения. Предварительные попытки объяснения были опубликованы нами в нескольких статьях [2, 8, 9, 10]. Мы весьма далеки от мысли, что наши обобщения являются завершенными и окончательными решениями всех электрохимических проблем. Больше того, по мере расширения опытных данных мы сами работаем над дальнейшим усовершенствованием теории явлений. Развиваются не только наши исследования, но и исследования других лабораторий, которые дают новые и важные результаты, требующие обсуждения и проливающие новый свет на процессы электролиза. Если бы данные нами обобщения оказались на некоторое время застывшими, это доказывало бы, по нашему мнению, не их глубокую справедливость, а замедление в темпах исследовательской работы.

Нам доставило удовлетворение, что наши теоретические обобщения привлекли внимание чешского электрохимика М. Смутека. Мы с большим интересом и уважением относимся к таким превосходным исследованиям, как работы всемирно известного Гейровского, Ильковича, как превосходные работы Герасименко, Глазунова, Брдичка и ряда других авторов. Нам кажется вполне естественным, что широкий круг новых научных фактов и порожденный ими круг новых идей не легко найдут признание, будут вызывать серьезные возражения, острую критику. Эти возражения и эта критика будут способствовать усовершенствованию теории новых явлений, будут углублять и развивать правильное понимание процессов электролиза.

Недавно опубликованная статья М. Смутека [11] специально посвящена критическому разбору наших работ и излагает попытки автора усовершенствовать наши уравнения. В интересах дальнейшего развития теории процессов электролиза нам представляется весьма полезным рассмотреть указанную статью М. Смутека с целью выяснения ее положительных достижений, а также с целью устранения тех моментов, которые, с нашей точки зрения, являются плодом некоторых недоразумений или результатом недоучета новых достижений науки. Эти досадные недоразумения желательно устранить для того, чтобы они не замедляли развитие теории. Особенно важно это сделать для советских электрохимиков, которые решают сейчас крупнейшие задачи, поставленные перед ними развитием нашей промышленности и, в частности, гигантским строительством новых электростанций.

В первой части своей статьи М. Смутек рассматривает вывод уравнения для концентрационной поляризации. Главной целью нового рассмотрения задачи он ставит

получение такого уравнения, которое вполне удовлетворяло бы второму уравнению Фика, т. е. полностью соответствовало бы условию

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Здесь C — концентрация; τ — время; x — расстояние; D — коэффициент диффузии. При этом М. Смутек совершенно справедливо отмечает, что данное мною в [2] решение задачи к уравнению (1) не сводимо. Это и является, по мнению М. Смутека, главным недостатком моего решения, требующим нового рассмотрения задачи.

Данное мною [2] решение задачи о расчете концентрационной поляризации, конечно, является приближенным решением. С развитием точности экспериментальных данных, с повышением запросов практики это решение можно и нужно будет уточнять, не избегая существенного осложнения математического аппарата. Поэтому весьма важно рассмотреть, насколько правильно оценил М. Смутек задачи дальнейшего развития теории явлений концентрационной поляризации.

К сожалению, приходится признать, что М. Смутек поставил перед собой задачу не вполне удачно. Второй закон Фика, выражаемый уравнением (1), описывает чисто диффузионное перераспределение вещества. В теоретической физике это называется диффузией без источника. Процесс электролиза, при котором вещество или исчезает на электроде, или образуется в результате электродной реакции, является характерным примером задачи диффузии с источником. А потому пытаться уравнение концентрационной поляризации сделать сводимым к уравнению (1), значит направить теоретическую работу по неверному, физически ошибочному направлению.

Поясним это примером. Допустим, что в сосуд налито некоторое количество H_2SO_4, а поверх нее со всеми предосторожностями налит слой воды. Если, исходя из уравнения (1), мы рассчитываем взаимную диффузию серной кислоты и воды, то расчет хотя и приближенно, но опишет реальный процесс диффузии.

Но допустим теперь, что в ходе указанного процесса диффузии экспериментатор будет из бюретки подливать серную кислоту. Легко понять, что в этом случае ни второй закон Фика, ни какое-либо другое уравнение не смогут описать процесса, так как никакое уравнение не может предусмотреть и выразить произвол экспериментатора, который может подливать H_2SO_4 быстрей или медленней, непрерывно или с паузами. Это и называется задачей с источником. В задаче с источником концентрация вещества в любой точке и в любой момент времени определяется не только диффузией, но и деятельностью источника.

Мне кажется, что из сказанного достаточно ясно, что М. Смутек направил свои усилия в неудачном направлении и неудачно понял задачу усовершенствования моего уравнения. Несводимость моего уравнения к уравнению (1) не является его недостатком, а показывает только, что я не упустил из виду особенность процессов электролиза, как задачи с источником.

М. Смутек, повидимому, правильно понимал, что сводимость уравнения концентрационной поляризации к диффузионному уравнению Фика не является очевидным условием. Ее нужно доказать или хотя бы проверить. М. Смутек предпринял такую проверку. Но при этой проверке досадные погрешности привели его к такому заключению, которое ввело его в заблуждение и направило работу по ложному направлению. Поскольку одна из погрешностей встречается в статье Смутека два раза, позволю себе обратить на нее внимание и пояснить ее значение.

М. Смутек начинает свои подсчеты с совершенно правильных выражений:

$$\begin{aligned} \frac{i_r}{n_r F} &= D_r \frac{\partial c_r}{\partial x} + U_r c_r \frac{\partial (V_1 + V_2)}{\partial x}, \\ \frac{i_a}{n_a F} &= -D_a \frac{\partial c_a}{\partial x} + U_a c_a \frac{\partial (V_1 + V_2)}{\partial x}. \end{aligned} \tag{2}$$

Здесь i_r и i_a — сила тока за счет переноса тока катионами, имеющими валентность n_r, и анионами, имеющими валентность n_a. Те же индексы различают коэффициенты диффузии D, концентрации c и подвижности анионов и катионов U. V_1 и V_2 — соответственно диффузионные и омические перепады потенциалов. Переходя от коэффициентов диффузии отдельных ионов к коэффициенту для электролита в целом и от подвижностей ионов к числам переноса $T_i = \frac{U_i}{U_j + U_i}$, М. Смутек переписывает уравнения (2) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{i_r}{n_r F} &= D \frac{\partial c_r}{\partial x} + T_r \frac{i}{n_r F}, \\ \frac{i_a}{n_r F} &= -D \frac{\partial c_r}{\partial x} + T_a \frac{i}{n_r F}. \end{aligned} \tag{3}$$

Дальнейшие рассуждения М. Смутек основывает уже на этих преобразованных уравнениях. Однако, сложив почленно эти уравнения, мы получаем тождество 0=0. На тождестве нельзя базировать решение физических задач. Если при теоретическом исследовании исходное условие или конечное уравнение сводится к тождеству, исследователь должен искать погрешность, так как ошибочные рассуждения, будто бы выразившие один закон природы, как следствие тождества, могут столь же иллюзорно и все другие законы природы представить в качестве следствия из того же тождества.

Далее М. Смутек осуществляет проверку сводимости явлений концентрационной поляризации к уравнению Фика (1). Для этого он дифференцирует уравнения (3) по времени t и по расстоянию x, соблюдая условие постоянства плотности тока i, валентностей и чисел переноса. Продифференцировав по x, получим:

$$D\frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2}=0.$$

Продифференцировав по t, получим:

$$D\frac{\partial^2 c_r}{\partial x\,\partial t}=0;$$

$$\frac{\partial^2 c_r}{\partial x\,\partial t}=\frac{\partial\left(\frac{\partial c_r}{\partial t}\right)}{\partial x}=0;$$

$$\frac{\partial c_r}{\partial t}=\text{const};$$

$$0=\text{const}$$

Отсюда М. Смутек получает следствия

$$\frac{\partial c_r}{\partial t}=0,$$

$$\frac{\partial c_r}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2},$$

что по мнению М. Смутека, и доказывает сводимость процессов концентрационной поляризации к уравнению Фика (1).

По существу здесь физический вопрос решается опять на основании использования тождества.

Проще всего убедиться в незаконности такого приема рассуждений можно на примере. Допустим, что мы будем исходить из двух отрицательных суждений, не требующих экспериментальных исследований: 1) концентрация раствора (c) не зависит от числа элементов (x) в периодической системе Д. И. Менделеева: 2) концентрация раствора (c) не зависит от температуры (t) в помещении лаборатории. Тогда, повторяя изложенные неправильные рассуждения М. Смутека в обратном порядке, получим $\frac{\partial c}{\partial x}=0$ при всех значениях x; $\frac{\partial c}{\partial t}=0$. Вместе с тем $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}=0$. Если плотность какого-либо вещества, не входящего в состав рассматриваемого раствора, можно выразить постоянной величиной D, тогда $D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}=0$. Отсюда следует, что $\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. Едва ли может возникнуть сомнение в полной бессодержательности полученного уравнения. Это показывает незаконность подобных рассуждений и непригодность их для исследования процессов электролиза и всяких других реальных явлений.

Таким образом, досадная погрешность привела М. Смутека к ошибочному убеждению, что количественное выражение концентрационной поляризации может быть выведено из диффузионного уравнения Фика. Но в таком случае для него оказалось неприемлемым одно из условий, вводимых мной при выводе уравнения концентрационной поляризации. Это условие в моей статье [2] записано в таком виде:

$$A=\frac{I}{nF}U_A z. \tag{4}$$

Его смысл заключается в том, что при электролизе должен соблюдаться закон Фарадея с учетом явлений переноса. Это условие для М. Смутека оказалось неприемлемым, потому что оно делает решение несводимым к уравнению (1), а он принял за основу указанное досадное заключение об обязательной сводимости к уравнению (1). Счи-

тая условие (4) неприемлемым, он вводит другое условие

$$D\left(\frac{\partial c_r}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i}{n_r F} T_a. \tag{5}$$

Это условие означает, что у поверхности электрода градиент концентрации является во всех стадиях электролиза постоянным. Такое предположение представляется менее надежным основанием для расчетов, чем предположение о применимости к электролизу закона Фарадея. Но вместе с тем, хотя это предположение производит впечатление сомнительности, в нем нет, казалось бы, и ничего абсурдного. Однако, тем не менее, это условие влечет за собой серьезные последствия. Действительно, условие постоянства градиента концентрации является необходимым и достаточным условием стационарности. Если же процесс стационарен, тогда излишне применять второй закон Фика, все должно описываться первым законом Фика.

М. Смутек недостаточно ясно оценил физическое содержание тех следствий, которые вытекают из условия, принятого им за основу последующих расчетов. Для того чтобы решение удовлетворяло уравнению (1), Смутеку пришлось краевое условие представить в таком виде

$$\varphi(\alpha) = -\frac{2iT_a}{n_r FD}\alpha + c_v. \tag{6}$$

Но М. Смутек напрасно не обратил внимание на крайнюю искусственность этого условия, которое делает его решение применимым к одному частному (на практике не встречающемуся) случаю.

Решение, которое получает М. Смутек, практически полностью совпадает с тем, которое дано В. Г. Левичем [13]. Необходимо отметить, что решение, данное В. Г. Левичем, не содержит тех формальных погрешностей, которые имеются у М. Смутека. К сожалению, В. Г. Левич, дав формально безупречный вывод, как физик-теоретик недооценил значение некоторых электрохимических данных. Подобно М. Смутеку, он также в основу рассуждений кладет предположение о сводимости процесса электролиза к диффузии. Не используя мое условие (4), он, а вслед за ним и М. Смутек, получают решение задачи о концентрационной поляризации, которое противоречит основному закону электролиза — закону Фарадея.

Во второй части своей статьи М. Смутек рассматривает вопрос о сочетании концентрационной и химической поляризации. Предложенное мной [9, 12] решение этой задачи он полностью разделяет в отношении постановки вопроса. Но и в отношении этой задачи М. Смутек стремится сделать следующий шаг и внести в мое решение необходимые улучшения. Трудность задачи делает подобную работу не только уместной, но и весьма актуальной.

Анализируя данное мною решение, М. Смутек увидел задачу дальнейшего исследования в том, чтобы исключить из выведенного мной уравнения экспоненциальный множитель весьма необычного вида. Вместо него М. Смутек решил ввести общеизвестное уравнение Фольмера. Было бы весьма интересно познакомиться с новым объяснением тех явлений, которые заставили нас отказаться от применения уравнения Фольмера. К сожалению, в своей статье М. Смутек ничего не говорит о каких-либо своих идеях по данному вопросу. Выбранное им направление работы он обосновывает только тем, что его смущает несовместимость моего уравнения с условием

$$^3/_2 RT = -nF\Delta E. \tag{7}$$

Позволю себе напомнить, что в данное мною [4] уравнение (11) входит экспоненциальный множитель

$$\exp\left(-\frac{^3/_2 A}{^3/_2 RT + nF\Delta E + \bar{N}\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)^2(\alpha_i - \alpha_p) - N\frac{\partial E}{\partial x}\mu_p}\right) \tag{8}$$

Для прямой электродной реакции ΔE является фактором ускорения процесса. Но существуют токи обмена и для встречного процесса ΔE будет фактором торможения. М. Смутека смутило то, что при условии (7) первых два слагаемых в знаменателе обратятся в нуль. Если бы не было других слагаемых в знаменателе, тогда дробь обратилась бы в бесконечность и функция при таком значении ΔE оказалась бы разрывной. На опыте такой разрывности функции i от потенциала не наблюдается, откуда, как нам кажется, следует, что экспонент (8) обратиться в бесконечность не может. Формально это вытекает из того, что следующие за $nF\Delta E$ слагаемые выражают энергию притяжения компонентов раствора к электроду. Едва ли имеет смысл обсуждать такой случай, когда выталкивающее действие приэлектродного электрического поля на ион будет столь интенсивным, что оно преодолеет все силы притяжения компонентов раствора к электроду и как бы создает вакуум в приэлектродном слое. Поэтому значением последующих слагаемых пренебрегать по смыслу нельзя, хотя теоретический расчет этих слагаемых в настоящее время едва ли может быть надежным. Более

надежным является обратный расчет. Исходя из опытных данных об электролизе, можно ориентироваться в масштабе этих слагаемых.

Есть второе обстоятельство, заслуживающее внимания. Величина ΔE характеризует тот скачок потенциала, который действует на вещество в приэлектродном слое. Само собой понятно, что ΔE нельзя отсчитывать ни от условно-нормального потенциала водородного электрода, ни от равновесного потенциала электрода. Об оценке величин ΔE М. Смутек своих взглядов не высказывает, но в работах Р. М. Васенина [14] по этому вопросу в последнее время были высказаны весьма интересные и многообещающие идеи.

Так как М. Смутек своих соображений по данному вопросу не высказывает, а ограничивается тем, что возвращается к применению уравнения Фольмера, позволю себе кратко формулировать важнейшие соображения, которые заставили нас отказаться от применения к этим явлениям уравнения Фольмера.

Двадцать пять лет назад Фольмер дал известное уравнение для водородного перенапряжения. Наряду с превосходными исследованиями Гейровского, Герасименко и Шлендика, работы Фольмера явились блестящим достижением теоретической электрохимии. Эти работы, несомненно, способствовали развитию исследований в этой области. Идеи указанных исследователей оказали огромное влияние на последующее развитие электрохимии. Разумеется, не случайно, что и мы в своих работах каждый новый шаг обсуждаем путем сопоставления с их работами. М. Смутек называет уравнение Фольмера обычным и теоретически обоснованным. Разумеется, это уравнение было обосновано всем предшествующим развитием науки и в том числе выдающимися работами Гейровского, Герасименко и Шлендика. Но с тех пор прошло двадцать пять лет интенсивной исследовательской работы. За это время выяснилось, что нет надежды все многообразие явлений электролиза охватить уравнением, характеризующим водородное перенапряжение. Даже на природу водородного перенапряжения развились новые точки зрения. Мы в своих работах долгое время избегали явлений водородного перенапряжения, которые привлекали к себе внимание многих выдающихся исследователей и превосходных лабораторий.

Уравнение Фольмера является теоретическим объяснением эмпирической формулы Тафеля для водородного перенапряжения. Работая с другими объектами, мы установили весьма ограниченную применимость формулы Тафеля. Хорошо описывая многие явления, связанные с водородным перенапряжением, эта формула не применима к обширной области других электрохимических процессов. Четкая граница применимости формулы Тафеля в настоящее время еще не установлена. Установлено только, что она не выражает основного и общего закона электролиза. Согласно уравнению Фольмера эффективная энергия активации процесса электролиза должна являться линейной функцией потенциала поляризации. В наших работах показано, что эффективная энергия активации не является линейной функцией потенциала. Она плавно, по более сложному закону, изменяется с потенциалом и постепенно переходит в энергию активации диффузионного процесса. При фазовой поляризации картина оказывается еще более сложной. Изменения концентрации электролита, добавки посторонних электролитов, введение комплексообразующих веществ, движение электролита и другие факторы оказывают существенные влияния на процесс электролиза, требуют объяснения и не вытекают из уравнения Фольмера.

Считая некоторые из этих опытных данных имеющими основное значение, мы и пытались дать им истолкование. Это истолкование нашло свое выражение в том уравнении, в которое вошел экспоненциальный множитель (8). Физический смысл этого множителя можно кратко пояснить следующим образом.

Энергия активации определяется природой частицы, участвующей в реакции, и характером тех превращений, которые она испытывает в ходе реакции. В простейших случаях двухатомных молекул она оказывается иногда связанной с энергией диссоциации этой молекулы. В случае простых ионов — с энергией сольватации, в случае комплексных ионов — с прочностью комплекса.

Едва ли изменения поляризации могут существенно повлиять на самую энергию активации, если не говорить о сложных, легко деформируемых частицах. Обычно потенциальный барьер, характеризуемый энергией активации, статистически преодолевается за счет теплового движения частиц, участвующих в реакции. Но при электролизе преодоление потенциального барьера осуществляется не только за счет теплового движения частиц, но и за счет их движения в электрическом поле приэлектродного слоя. К тепловому движению частиц добавляется движение в электрическом поле. Функция распределения Максвелла относится к случаю стационарного распределения. Однако, учитывая высокую устойчивость этого распределения, можно идеями *е* —теоремы Больцмана, как вытекающей из распределения Максвелла, пользоваться и при обсуждении процессов.

Кроме серьезного вопроса о способах выражения экспоненциального множителя в уравнении кинетики электрохимической реакции, Смутек в своих расчетах коснулся и некоторых простых вопросов, связанных с постановкой задачи. По досадному недосмотру он в основу всех своих вычислений положил следующее выражение для равновесия на электроде

$$k_{r_0} = k_{v_0} c_v. \tag{9}$$

Здесь k_{r_0} и k_{v_0} — константы скорости встречных процессов на электроде, а c_v — концентрация ионов в растворе. Подобные уравнения, действительно, иногда имеют место при гетерогенных равновесиях; например, при термическом разложении $CaCO_3$ концентрация CO_2 при данной температуре постоянна. Но электрод может находиться в равновесии с раствором любой концентрации. Тем самым левая часть уравнения (9) является постоянной, а правая переменной.

К большому сожалению, я не могу ответить на упрек М. Смутека в том, что я будто бы забываю об условии постоянства силы тока. В статье М. Смутека нигде не поясняется, в чем проявилась, по его мнению, указанная забывчивость или где она, хотя бы косвенно, сказалась. Не имея таких указаний, я принужден полагать, что указанный упрек сводится к какому-то досадному недоразумению.

Подводя итоги, можно пожалеть, что М. Смутек, рассматривая вопросы теории процессов электролиза, несколько неудачно поставил задачу об улучшении предложенных мной уравнений. Мои уравнения допускают улучшения и со временем будут настоятельно требовать улучшения. Развитие исследований требует развития и теории явлений. Но едва ли можно считать, что таким развитием будет простое возвращение к прежним решениям, которые потому и оставлены, что перестали вмещать новые результаты прямых исследований. Кроме того, развитие теории каких-либо явлений требует внимательного рассмотрения соответствующих опытных данных, но и, конечно, известной осторожности с самим теоретическим аппаратом. К сожалению, в статью М. Смутека проникло несколько небрежностей, которые отрицательно сказались на ходе его подсчетов.

ВЫВОДЫ

1. При рассмотрении задачи о концентрационной поляризации М. Смутек в основу расчетов положил предположение о чисто диффузионной природе этого процесса. Однако при электролизе у электродов одни вещества образуются, а другие исчезают. Поэтому чисто диффузионная трактовка вопроса приводит к несоблюдению закона Фарадея и к другим неправильностям.

2. При рассмотрении явлений химической поляризации М. Смутек исходит из предположения о применимости уравнения Фольмера ко всем процессам электролиза. В наших работах уже показано, что уравнение Фольмера, оказывающееся весьма плодотворным в области явлений водородного перенапряжения, оказывается не применимым ко многим другим процессам.

3. Наряду с тем, что Смутек едва ли удачно выбрал направление для данной теоретической работы, он не сделал попытки истолкования результатов новых исследований и неосторожно склонен привычные взгляды считать несомненными, а непривычные обязательно сомнительными. Неудачному направлению теоретических подсчетов М. Смутека способствовали некоторые досадные погрешности, проникшие по недосмотру в его работу.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
15.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. П. Ангелопуло, Тезисы докладов на юбилейной научно-технической конференции, XXV лет МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва 1945.
2. С. В. Горбачев, Журнал физ. химии, 24, 888, 1950.
3. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
4. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии 28, 136, 1954.
5. А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 296, 1952.
6. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 26, 399, 1952.
7. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко. Журн. физ. химии, 26, 624, 787, 802, 1952.
8. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 261, 1953.
9. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
10. С. В. Горбачев, Труды совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, 1953.
11. M. Smutek, Chemické listy, 47, 963, 1953.
12. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 27, 1362, 1953.
13. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952.
14. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ ТРУДНО РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ СУЛЬФАТОВ, КАРБОНАТОВ, ХРОМАТОВ, БРОМАТОВ, ИОДАТОВ, ОКСАЛАТОВ И ДРУГИХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Н. П. Жук

В предыдущей статье [1] нами был предложен и использован метод определения изобарно-изотермических потенциалов и стандартных энтропий для трудно растворимых в воде электролитов. Предложенный метод может быть использован для определения отсутствующих в справочной литературе термодинамических постоянных трудно растворимых в воде соединений. В настоящей статье мы приводим результаты расчетов для ряда хроматов, броматов, иодатов и других солей металлов.

Результаты соответствующих расчетов для сульфатов металлов по уравнениям

$$(\Delta Z^{\circ}_{298})_{Me_mSO_4\,(т)} = m\Delta Z^{\circ}_{Me^{n+}} + \Delta Z^{\circ}_{SO_4^{2-}} + 2{,}3RT\lg L_{Me_mSO_4} \qquad (I)$$

и

$$(S^{\circ}_{298})_{Me_mSO_4\,(т)} = \frac{(\Delta H_{298})_{Me_mSO_4\,(т)} - (\Delta Z^{\circ}_{298})_{Me_mSO_4\,(т)}}{298{,}16} + m\,(S^{\circ}_{298})_{Me\,(т)} + (S^{\circ}_{298})_{S\,(т)} + 2\,(S^{\circ}_{298})_{O_2\,(г)} \qquad (II)$$

(где L — произведение растворимости) приведены в табл. 1. В расчетах нами были приняты следующие значения: $\Delta Z^{\circ}_{SO_4^{2-}} = -177{,}34$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{S\,(т)} = 7{,}62$ кал / моль·градус; $(S^{\circ}_{298})_{O_2\,(г)} = 49{,}003$ кал / моль·градус [2,3]. В табл. 1—7 приведены ссылки на литературные источники значений $L_{K_mA_n}$, $\Delta Z^{\circ}_{K^{n+}}$ $(\Delta Z^{\circ}_{298})_{K_mA_n\,(т)}$, $(\Delta H_{298})_{K_mA_n\,(т)}$, $(S^{\circ}_{298})_K$ и $(S^{\circ}_{298})_{K_mA_n\,(т)}$. Сопоставление рассчитанных и справочных значений ΔZ°_{298} и S°_{298} указывает, как правило, на их хорошее совпадение.

Результаты аналогичных расчетов для карбонатов металлов приведены в табл. 2. В расчетах были приняты следующие значения: $\Delta Z^{\circ}_{CO_3^{2-}} = -126{,}22$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{C\,(т)} = 1{,}361$ кал / моль·градус [2,3]. Хорошее совпадение рассчитанных и справочных значений ΔZ°_{298} и S°_{298} (за исключением $CdCO_3$, $MgCO_3$ и $MnCO_3$) дает основание рекомендовать рассчитанные нами значения $(\Delta Z^{\circ}_{298})_{CoCO_3\,(т)} = -154{,}89$ ккал/моль $(S^{\circ}_{298})_{CoCO_3\,(т)} = 21{,}9$ кал / моль·градус в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных.

В табл. 3 приведены результаты аналогичных расчетов для хроматов металлов. В расчетах были приняты следующие значения: $\Delta Z^{\circ}_{CrO_4^{2-}} = -168{,}8$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{Cr\,(т)} = 5{,}68$ кал / моль·градус [2, 3]. Справочное значение ΔZ°_{298}, которое имеется только для $CaCrO_4$, довольно близко к ΔZ°_{298} рассчитанному. Расхождение между рассчитанным и справочным значением S°_{298} для этого соединения наблюдается довольно существенное. Из-за ограниченности литературных данных по ΔH_{298} рассчитать S°_{298} удалось только для $CaCrO_4$ и $BaCrO_4$, в то время как ΔZ°_{298} рассчитано для всех шести хроматов металлов, причем для пяти из них — впервые.

Таблица 1

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии трудно растворимых в воде сульфатов металлов

№ по пор.	Вещество	t°C	$L_{K_mA_n}$ [4]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ (ккал/г-ион)[3]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n}$(т) (ккал/моль) рассчит. из L	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n}$(т) (ккал/моль) из справочника [2, 3]	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n}$(т) (ккал/моль) [2, 3]	$(S°_{298})_K$ (кал/моль·градус) [2, 3]	$(S°_{298})_{K_mA_n}$(т) (кал/моль·градус) рассчит. из L	$(S°_{298})_{K_mA_n}$(т) (кал/моль·градус) из справочника [2, 3]
1	Ag_2SO_4	25	$1{,}18\cdot10^{-5}$	18,430	—147,20	—147,17	—170,50	10,206	47,9	47,8
2	$BaSO_4$	25	$1{,}08\cdot10^{-10}$	—134,0	—324,94	—323,4	—350,2	16	36,9	31,6
3	$CaSO_4$	25	$6{,}26\cdot10^{-5}$	—132,18	—315,25	—315,56	—342,42	9,95	24,4	25,5
4	Hg_2SO_4	25	$4{,}8\cdot10^{-7}$	36,85	—149,11	—149,12	—177,34	18,5	47,9	47,98
5	$PbSO_4$	25	$1{,}8\cdot10^{-8}$	— 5,81	—193,96	—193,89	—219,5	15,51	35,5	35,2
6	$RaSO_4$	20	$4{,}25\cdot10^{-11}$	—134,5	—325,99	—326,0	—352	17	35,4	34
7	$SrSO_4$	25	$2{,}8\cdot10^{-7}$	—133,2	—319,48	—318,9	—345,3	13,0	32,0	29,1

Таблица 2

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии трудно растворимых в воде карбонатов металлов

№ по пор.	Вещество	t°C	$L_{K_mA_n}$ [4]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ (ккал/г-ион) [3]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n}$(т) (ккал/моль) рассчит. из L	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n}$(т) (ккал/моль) из справочника [2, 3]	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n}$(т) (ккал/моль) [2, 3]	$(S°_{298})_K$ (кал/моль·градус) [2,3]	$(S°_{298})_{K_mA_n}$(т) (кал/моль·градус) рассчит. из L	$(S°_{298})_{K_mA_n}$(т) (кал/моль·градус) из справочника [2, 3]
1	Ag_2CO_3	25	$6,15\cdot10^{-12}$	18,430	—104,65	—104,48	—120,97	10,206	40,6	40,0
2	$BaCO_3$	25	$4,93\cdot10^{-9}$	—134,0	—271,55	—272,2	—291,3	16	24,6	26,8
3	$CaCO_3$	25	$4,8\cdot10^{-9}$	—132,18	—269,75	—269,78	—288,45	9,95	22,1	22,2
4	$CdCO_3$	25	$2,5\cdot10^{-14}$	— 18,58	—163,35	—160,2	—178,7	12,3	35,7	25,2
5	$CoCO_3$	25	$1\cdot10^{-12}$	— 12,3	—154,89	—	—172,7	6,8	21,9	—
6	$CuCO_3$	25	$2,36\cdot10^{-10}$	15,53	— 123,82	—123,8	—142,2	7,96	21,2	21
7	$FeCO_3$	25	$2,11\cdot10^{-11}$	— 20,30	—161,09	—161,06	—178,70	6,49	22,3	22,2
8	Hg_2CO_3	25	$9\cdot10^{-17}$	36,85	—111,26	—112,00	—132,24	18,5	41,5	44,0
9	Li_2CO_3	25	$1,66\cdot10^{-3}$	— 70,22	—270,45	—270,66	—290,54	6,70	20,9	21,6
10	$MgCO_3$	25	$1,0\cdot10^{-5}$	—108,99	—242,03	—246	—266	7,77	2,2	15,7
11	$MnCO_3$	25	$5,05\cdot10^{-10}$	— 53,4	—192,30	—195,5	— 213,9	7,59	10,0	20,5
12	$NiCO_3$	25	$1,35\cdot10^{-7}$	— 11,1	—146,69	—146,7	—164,7	7,20	21,7	21,6
13	$PbCO_3$	25	$1,5\cdot10^{-13}$	— 5,81	—149,52	—149,7	—167,3	15,51	30,7	31,3
14	$SrCO_3$	25	$9,42\cdot10^{-10}$	—133,2	—272,02	—271,9	—291,2	13,0	23,5	23,2
15	$ZnCO_3$	25	$9,98\cdot10^{-11}$	— 35,184	—175,04	—174,8	—194,2	9,95	20,6	19,7

Таблица 3

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии трудно растворимых в воде хроматов металлов

№ по пор.	Вещество	t°C	$L_{K_mA_n}$ [4]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ (ккал/г-ион) [3]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль)		$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль) [2,3]	$(S°_{298})_K$ (кал/моль·градус) [2,3]	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (кал/моль·градус)	
					рассчит. из L	из справочника [2,3]			рассчит. из L	из справочника [2,3]
1	Ag_2CrO_4	25	$4,05\cdot10^{-12}$	18,430	—147,48	—	—	10,206	—	—
2	$BaCrO_4$	25	$2,3\cdot10^{-10}$	—134,0	—315,95	—	—341,3	16	34,7	—
3	$CaCrO_4$	18	$2,3\cdot10^{-2}$	—132,18	—303,22	—305,3	—329,6	9,95	25,2	32
4	Hg_2CrO_4	25	$2\cdot10^{-9}$	36,85	—143,82	—	—	18,5	—	—
5	$PbCrO_4$	25	$1,77\cdot10^{-14}$	— 5,81	—193,37	—	—	15,51	—	—
6	$SrCrO_4$	15	$3,6\cdot10^{-5}$	—133,2	—308,06	—	—	13,0	—	—

Таблица 4

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии трудно растворимых в воде броматов металлов

№ по пор.	Вещество	t°C	$L_{K_mA_n}$ [4]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ (ккал/г-ион) [3]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль)		$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль) [2]	$(S°_{298})_K$ (кал/моль·градус) [3]	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (кал/моль·градус)	
					рассчит. из L	из справочника			рассчит. из L	из справочника
1	$AgBrO_3$	25	$5,77\cdot10^{-5}$	18,430	23,55	—	—	10,206	—	—
2	$Ba(BrO_3)_2$	25	$3,3\cdot10^{-5}$	—134,0	—118,31	—	—	16	—	—
3	$Pb(BrO_3)_2$	25	$1,6\cdot10^{-4}$	— 5,81	10,81	—	—	15,51	—	—
4	$TlBrO_3$	25	$3,9\cdot10^{-4}$	— 7,755	— 1,51	—	—24,0	15,4	31,7	—

Таблица 5

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии трудно растворимых в воде иодатов металлов

№ по пор.	Вещество	t°C	$L_{K_mA_n}$ [4]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ (ккал/г-ион) [3]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль)		$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль)	$(S°_{298})_K$ (кал/моль·градус) [3]	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (кал/моль·градус)	
					рассчит. из L	из справочника [2]			рассчит. из L	из справочника [2]
1	$AgJO_3$	25	$3,2 \cdot 10^{-8}$	18,430	— 25,19	—	—	10,206	—	35,7
2	$Ba(JO_3)_2$	25	$1,25 \cdot 10^{-9}$	—134,0	—210,94	—	—	16	—	—
3	$Ca(JO_3)_2$	25	$1,93 \cdot 10^{-6}$	—132,18	—204,77	—	—	9,95	—	—
4	$Cu(JO_3)_2$	25	$1,4 \cdot 10^{-7}$	15,53	— 58,62	—	—	7,96	—	—
5	$Hg_2(JO_3)_2$	25	$3,0 \cdot 10^{-20}$	35,85	— 54,58	—	—	18,5	—	—
6	$La(JO_3)_2$	18	$5,97 \cdot 10^{-10}$	—172,9	—250,28	—	—	13,7	—	—
7	$Pb(JO_3)_2$	26	$2,6 \cdot 10^{-13}$	— 5,81	— 88,17	—	—	15,51	—	—
8	$TlJO_3$	25	$4,5 \cdot 10^{-6}$	— 7,755	— 47,45	—47,6	—	15,4	—	—

Таблица 6

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии трудно растворимых в воде оксалатов металлов

№ по пор.	Вещество	t°C	$L_{K_mA_n}$ [4]	$\Delta Z^\circ_{K^{n+}}$ (ккал/г-ион) [2, 3]	$(\Delta Z^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль) рассчит. из L	$(\Delta Z^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль) из справочника	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n}$ (ккал/моль) [2]	$(S^\circ_{298})_K$ (кал/моль·градус) [2, 3]	$(S^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ (кал/моль·градус) рассчит. из L	$(S^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ (кал/моль·градус) из справочника
1	$Ag_2(COO)_2$	25	$1{,}1\cdot10^{-11}$	18,430	—144,47	—	—159,1	10,206	72,1	—
2	$Ba(COO)_2$	25	$1{,}1\cdot10^{-7}$	—134,0	—309,87	—	—	16	—	—
3	$Ca(COO)_2$	25	$2{,}57\cdot10^{-9}$	—132,18	—310,28	—	—	9,95	—	—
4	$Cd(COO)_2$	18	$1{,}53\cdot10^{-8}$	— 18,58	—195,62	—	—	12,3	—	—
5	$Ce_2[(COO)_2]_3$	25	$2{,}5\cdot10^{-29}$	—170,5	—879,15	—	—	13,8	—	—
6	$Cu(COO)_2$	25	$2{,}87\cdot10^{-8}$	15,53	—161,38	—	—	7,96	—	—
7	$Fe(COO)_2$	25	$2{,}1\cdot10^{-7}$	— 20,30	—195,79	—	—	6,49	—	—
8	$Hg_2(COO)_2$	18	$2\cdot10^{-13}$	36,85	—146,85	—	—	18,5	—	—
9	$La_2[(COO)_2]_3$	18	$2{,}02\cdot10^{-28}$	—172,9	—882,71	—	—	13,7	—	—
10	$Mg(COO)_2$	18	$8{,}57\cdot10^{-5}$	—108,99	—280,92	—	—	7,77	—	—
11	$Nd_2[(COO)_2]_3$	25	$5{,}87\cdot10^{-29}$	—167,6	—872,85	—	—	—	—	—
12	$Pb(COO)_2$	18	$2{,}74\cdot10^{-11}$	— 5,81	—186,60	—	—205,1	15,51	54,2	—
13	$Sr(COO)_2$	18	$5{,}6\cdot10^{-8}$	—133,2	—309,47	—	—	13,0	—	—
14	$Yb(COO)_2$	25	$4{,}45\cdot10^{-25}$	—129,0	—328,60	—	—	—	—	—
15	$Zn(COO)_2$	25	$1{,}35\cdot10^{-9}$	— 35,184	—213,66	—	—	9,95	—	—

Таблица 7

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии трудно растворимых в воде электролитов

№ по пор.	Вещество	t°C	$L_{K_mA_n}$ [4]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ (ккал/г-ион) [3]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль) рассчит. из L	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль) из справочника [2, 3]	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ (ккал/моль) [2,3]	$(S°_{298})_K$ (кал/моль·градус) [2, 3]	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (кал/моль·градус) рассчит. из L	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ (кал/моль·градус) из справочника [2, 3]
1	Ag_3AsO_4 . . .	25	$1,0 \cdot 10^{-19}$	18,430	—122,63	—	—	10,206	—	—
2	$Ag(CH_3COO)$.	25	$4,4 \cdot 10^{-3}$	18,430	— 74,58	—	— 93,41	10,206	45,6	—
3	$Hg_2(CH_3COO)_2$	25	$2,10 \cdot 10^{-15}$	36,85	—162,78	—	—201,1	18,5	105,6	—
4	AgCN	25	$7 \cdot 10^{-15}$	18,430	38,73	39,20	34,94	10,206	21,7	20,0
5	$Hg_2(CN)_2$ . . .	25	$5 \cdot 10^{-40}$	36,85	62,44	—	—	18,5	—	—
6	$Ag_2Cr_2O_7$ . . .	25	$2 \cdot 10^{-7}$	18,430	—278,78	—	—	10,206	—	—
7	$AgMnO_4$ . . .	25	$3,1 \cdot 10^{-11}$	18,430	— 97,51	—	—	10,206	—	—
8	$BaMnO_4$ . . .	25	$2,5 \cdot 10^{-10}$	—134,0	—236,2	—	—	16	—	—
9	$AgNO_2$	25	$7,2 \cdot 10^{-4}$	18,430	5,69	—	—	10,206	—	33,68
10	Ag_3PO_4	20	$1,8 \cdot 10^{-18}$	18,430	—214,01	—	—	10,206	—	—
11	$Ca_3(PO_4)_2$ . . .	25	$1 \cdot 10^{-25}$	—132,18	—920,84	—929,7	—986,2	9,95	36,9	57,6
12	$CaHPO_4$ . . .	25	$5 \cdot 10^{-6}$	—132,18	—400,91	—401,5	—435,2	9,95	19,2	21
13	$MgNH_4PO_4$ . .	25	$2,5 \cdot 10^{-13}$	—108,99;—19,00	—390,29	—	—	7,77	—	—
14	$PbHPO_4$ . . .	25	$4 \cdot 10^{-12}$	— 5,81	—282,86	—	—	15,51	—	—
15	$KClO_4$	25	$1,07 \cdot 10^{-2}$	— 67,466	— 72,73	— 72,7	—103,6	15,2	36,3	36,1
16	$RbClO_4$ . . .	25	$2,5 \cdot 10^{-3}$	— 67,45	— 73,57	— 73,19	—103,87	16,6	39,6	38,4
17	K_2PtCl_6 . . .	18	$1,1 \cdot 10^{-5}$	— 67,466	—264,80	—265,1	—301,0	15,2	78,8	79,8
18	$Sr(HCO_3)_2$ . .	25	$1,83 \cdot 10^{-6}$	—133,2	—421,65	—	—	13,0	—	—
19	PbClF	25	$2,8 \cdot 10^{-9}$	— 5,81	—114,91	—	—	15,51	—	—

Результаты соответствующих расчетов для броматов и иодатов металлов приведены в табл. 4 и 5. При этом в расчетах были приняты следующие значения: $\Delta Z^{\circ}_{BrO_3^-} = 10{,}9$ ккал / г-ион, $(S^{\circ}_{298})_{Br_2(ж)} = 36{,}4$ кал / моль·градус; $\Delta Z^{\circ}_{JO_3^-} = -32{,}4$ ккал /г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{J_2(т)} = 27{,}9$ кал / моль·градус [2, 3]. Как видно из табл. 4, рассчитанные значения ΔZ°_{298} для броматов металлов получены впервые. S°_{298} удалось рассчитать только для $TlBrO_3$. Сопоставление рассчитанного и справочного значений ΔZ°_{298} для $TlJO_3$ указывает на их хорошее совпадение Для остальных семи иодатов металлов значения ΔZ°_{298} рассчитаны впервые.

В табл. 6 приведены результаты соответствующих расчетов для оксалатов металлов. В расчетах нами было принято значение $\Delta Z^{\circ}_{(COO)_2^{2-}} = -166{,}38$ ккал / г-ион [2, 3]. Для всех 15 оксалатов металлов значения ΔZ°_{298} получены впервые; S°_{298} удалось рассчитать только для $Ag(COO)_2$ и $Pb(COO)_2$.

Результаты аналогичных расчетов для разных трудно растворимых в воде электролитов приведены в табл. 7. При этом в расчетах были приняты следующие значения: $\Delta Z^{\circ}_{AsO_4^{3-}} = -152$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{As(т)} = 8{,}4$ кал / моль·градус; $\Delta Z^{\circ}_{CH_3COO^-} = -89{,}79$ ккал / г-ион; $\Delta Z^{\circ}_{CN^-} = 39{,}6$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{N_2(г)} = 45{,}767$ кал / моль·градус; $\Delta Z^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}} = -300{,}5$ ккал / г-ион; $\Delta Z^{\circ}_{MnO_4^-} = -101{,}6$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{Mn(т)} = 7{,}59$ кал / моль·градус; $\Delta Z^{\circ}_{NO_2^-} = -8{,}45$ ккал / г-ион; $\Delta Z^{\circ}_{PO_4^{3-}} = -245{,}1$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{P(т)} = 10{,}6$ кал / моль·градус; $\Delta Z^{\circ}_{HPO_4^{2-}} = -261{,}5$ ккал/г-ион; $\Delta Z^{\circ}_{ClO_4^-} = -2{,}57$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{Cl_2(г)} = 53{,}286$ кал / моль·градус; $\Delta Z^{\circ}_{PtCl_6^{2-}} = -123{,}1$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{Pt(т)} = 10{,}0$ кал / моль·градус; $\Delta Z^{\circ}_{HCO_3^-} = -140{,}31$ ккал / г-ион; $\Delta Z^{\circ}_{Cl^-} = -31{,}350$ ккал / г-ион; $\Delta Z^{\circ}_{F^-} = -66{,}08$ ккал / г-ион; $(S^{\circ}_{298})_{F_2(г)} = 48{,}6$ кал / моль·градус [2, 3]. Сопоставление рассчитанных и справочных значений ΔZ°_{298} и S°_{298} для пяти из шести электролитов дает хорошее совпадение. Для остальных 13 электролитов значения ΔZ°_{298} получены впервые, S°_{298} — только для двух из них.

Справочные значения S°_{298} могут быть в отдельных случаях использованы для расчета отсутствующих значений стандартных теплот образования. Так, например, для $AgJO_3$ (см. табл. 5) расчет дает:

$$(\Delta H_{298})_{AgJO_3(т)} = (\Delta Z^{\circ}_{298})_{AgJO_3(т)} + 298{,}16 \left[(S^{\circ}_{298})_{AgJO_3(т)} - (S^{\circ}_{298})_{Ag(т)} - \frac{1}{2}(S^{\circ}_{298})_{J_2(т)} - \frac{3}{2}(S^{\circ}_{298})_{O_2(г)}\right] =$$

$$= -25{,}190 + \frac{298{,}16}{1000}\left(35{,}7 - 10{,}206 - \frac{1}{2}\,27{,}9 - \frac{3}{2}\,49{,}003\right) = -43{,}67 \text{ ккал / моль} \qquad (III)$$

Аналогичный расчет для $AgNO_2$ (см. табл. 7) дает $(\Delta H_{298})_{AgNO_2(т)} = -8{,}75$ ккал/моль.

В заключение автор выражает свою благодарность проф. А. А. Жуховицкому за ценный совет, позволивший значительно упростить расчетную часть настоящей работы.

Проведенное сопоставление рассчитанных и справочных значений ΔZ°_{298} для 80 веществ и S°_{298} для 74 веществ позволяет рассматривать предложенный нами метод определения изобарно-изотермических потенциалов и стандартных энтропий для трудно растворимых в воде электролитов, как вполне жизнеспособный, и рекомендовать рассчитанные нами значения ΔZ°_{298} и S°_{298}.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
14.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 28, 1523, 1954.
2. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circ. Nat. Bur. Stand. 500, 1952.
3. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
4. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИОННОГО РАСТВОРА

С. И. Дракин

Д. И. Менделеевым [1] в 1884 г. было указано, что явление «сжатия, наблюдаемое при образовании растворов и разжижении, представляет большое сходство с тем, что происходит при смешении в разной пропорции шаровидных тел различных диаметров... К сожалению, задача о наименьшем объеме пространства, занятого равномерной смесью шаров двух различных диаметров, пока еще не поддается полному геометрическому анализу, а для точного решения задачи опытным путем является затруднение в полной правильности многих для опыта необходимых шаров и равномерности их диаметров».

В то время исследование объемных соотношений в неупорядоченной смеси шаров различных диаметров не было предпринято не только из-за указанных трудностей, но также и потому, что полученные результаты было бы невозможно применить для количественной трактовки растворов, так как сведения о размерах и строении частиц в растворах были весьма неопределенными.

В настоящее время положение изменилось. Известно, что неорганические соединения диссоциируют в водном растворе на ионы. Силовое поле одноатомных ионов является вполне симметричным и их форму можно считать шарообразной. С другой стороны, форма молекулы воды также близка к сферической, ибо по своей электронной конфигурации она приближается к атому неона и небольшие, положительно заряженные ионы водорода втянуты внутрь электронных оболочек молекулы. Таким образом, с геометрической точки зрения, раствор электролита можно трактовать как смесь шаров различных размеров.

Размеры молекулы воды известны из данных рентгеноструктурного анализа. Межмолекулярные расстояния в кристаллической решетке льда равны 2,76 Å [2]; среднее расстояние между молекулами в жидкой воде составляет 2,90 Å при 1,5°, при повышении температуры оно несколько возрастает [3]. Мы считаем радиус молекулы воды равным 1,38 Å, т. е. половине межмолекулярного расстояния в структуре льда — того наименьшего расстояния, на которое могут сблизиться молекулы H_2O.

Относительно радиусов ионов в растворе нет еще единого мнения. Существующие точки зрения были рассмотрены в работе А. Ф. Капустинского, С. И. Дракина и Б. М. Якушевского [4], причем авторами была предложена новая система радиусов ионов в водных растворах, давшая возможность найти ряд общих закономерностей, связывающих термодинамические параметры ионов с их зарядами и радиусами. Установление этих обобщений является косвенным аргументом, говорящим о правильности предложенных радиусов ионов в растворе. Было бы желательно получить прямые доказательства реальности найденных величин.

Ввиду сказанного выше, поставленный Д. И. Менделеевым вопрос об объеме неупорядоченной смеси шаров различных размеров является в настоящее время актуальной задачей, решение которой необходимо для развития теории растворов.

Так как строгое математическое решение данной задачи, вероятно, является весьма сложным и громоздким, для наших целей удобнее было прибегнуть к модельному исследованию. В качестве «растворителя» было взято более 2000 шарикоподшипников диаметром 2 мм, «вторым компонентом» служила дробь разных размеров (диаметр от 1 до 3,4 мм). Объем равномерно составленной смеси шариков определялся насыпанием ее в длинную градуированную пробирку с делениями по 0,1 см³.

Поскольку при рассмотрении растворов обычно пользуются парциальными и кажущимися мольными величинами, целесообразно представить аналогичным образом результаты опытов с шариками. Поэтому рассчитывался кажущийся объем одного шарика в смеси (φ), который находился делением прироста общего объема смеси на число прибавленных шариков «второго компонента». Вначале было установлено, что φ практически не зависит от числа прибавленных шариков; во всяком случае, при помощи описанной методики эту зависимость наблюдать не удалось. В дальнейших опытах «второй компонент» прибавлялся в количестве 10% по объему.

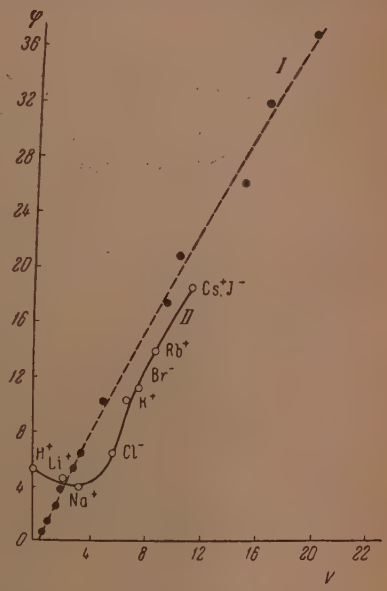
Результаты исследования представлены на рисунке (кривая *I*), где на оси ординат отложены значения φ, а на оси абсцисс — геометрические объемы шариков

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3.$$

Результаты опытов могут быть описаны эмпирической формулой, полученной при помощи метода наименьших квадратов:

$$\varphi^{2/3} = -0{,}292 + 1{,}538V^{2/3} - 0{,}0792V^{2/3}.$$

При этом величины φ и V выражены в мм³. Так как радиус шариков «растворителя» в описанных опытах был равен 1 мм, то для применения данной зависимости к смесям шаров других размеров в качестве единицы измерения следует брать радиус частицы «растворителя». Кривая, отвечающая полученной формуле, нанесена пунктиром на рисунке. Следует подчеркнуть, что написанное выражение является лишь приближенной эмпирической формулой; эта формула применима только для тех соотношений размеров частиц, которые были изучены; истинное математическое выражение рассматриваемой зависимости может иметь совсем иной вид и возможно оно не является непрерывной функцией.



Сравним полученные данные с соответствующими объемными соотношениями для ионных растворов. На рисунке (кривая *II*) нанесена зависимость кажущихся объемов одновалентных ионов в растворе от их геометрических объемов, которая уже рассматривалась в работе [4]. При вычислении геометрических объемов ионов мы пользовались найденными ранее радиусами ионов в водном растворе. В качестве единицы измерения в данном случае взят радиус молекулы воды — 1,38 Å.

Сопоставление кривых *I* и *II* позволяет сделать ряд заключений о структуре растворов. Мы видим, что кривая *II* на участке, где расположены ионы сравнительно большого размера (Cl^-, Br^-, J^-, K^+, Rb^+, Cs^+), идет симбатно кривой *I*.

Сходство формы этих кривых и их близкое расположение свидетельствуют о реальности геометрических объемов ионов, вычисленных на основании предложенной системы радиусов ионов в растворе. При этом нужно иметь в виду, что объем шара является функцией третьей степени его радиуса и поэтому небольшая ошибка в величинах радиусов ионов сказалась бы очень сильно.

Как и следовало ожидать, рассматриваемый участок кривой *II* лежит несколько ниже кривой *I*. Этот факт объясняется уменьшением объема растворителя, вызванным электрическим полем ионов — электрострикцией. Величина электрострикции приблизительно одинакова для всех одновалентных ионов. Это объясняется тем, что электрострикция является результатом действия электрического поля на большое число окружающих ион молекул воды, а не только на его ближайших соседей, и радиус иона в этом случае не играет существенной роли. Действительно, расстояние между кривыми *I* и *II* на рассматриваемом участке почти не изменяется.

Для ионов небольшого размера (H^+, Li^+, Na^+) объемные соотношения должны значительно отличаться от объемных соотношений в смеси шаров. Это обусловлено сильным взаимодействием данных ионов с растворителем. Так как радиус этих ионов невелик, то они должны прочно удерживать гидратирующие их молекулы воды, образуя гидратные комплексы с определенной конфигурацией, что ведет к увеличению кажущегося объема. Прочное соединение иона водорода с молекулой воды известно — это ион гидроксония $(H_3O)^+$. С увеличением радиуса иона увеличивается число связанных с ионом молекул воды, но одновременно уменьшается прочность связи, гидратные комплексы становятся менее устойчивы, в результате меняется вид зависимости $\varphi - V$.

Приведенные соображения о влиянии ионов на структуру растворов неоднократно высказывались различными авторами. Совсем недавно некоторые из них были развиты в венгерской работе [5]. Результаты нашего модельного исследования являются наглядной иллюстрацией этих положений.

Таким образом, решение задачи, поставленной Д. И. Менделеевым, дает возможность обосновать ряд выводов о гидратации ионов и подтверждает правильность вычисленных ранее радиусов ионов в растворе.

В заключение выражаю благодарность члену-корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому за ценные замечания по данной работе.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. IV, ОНТИ, Л., 1937, стр. 384.
2. Д. Бернал и Р. Фаулер, Усп. физич. наук, **14**, 586, 1934.
3. S. Morgan, B. Warren, J. Chem. Phys., **6**, 666, 1938.
4. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Журн. физ. хим., **27**, 433, 1953.
5. S. Lengyel, E. Zöld, D. Dobos, M. Deri, Chem. Abstr., **47**, 10966, 1953.

ХРОНИКА

150 ЛЕТ ЭЛЕКТРОХИМИИ В РОССИИ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РУССКИХ УЧЕНЫХ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ 19-го ВЕКА

Электрохимия как наука берет свое начало в знаменитых работах Гальвани и Вольта, появившихся на рубеже 18-го и 19-го столетий.

В начале 19-го столетия электрохимические явления становятся в центре внимания ученых многих стран и благодаря этому электрохимия быстро развивается и становится одной из важнейших естественнонаучных дисциплин. Большой вклад в электрохимию, в том числе и в период ее зарождения, внесен трудами русских ученых. Изучение электролиза и гальванических источников электрического тока в России было начато сразу же после получения первых известий об открытии Вольта. Уже в 1801 г. известный русский ученый А. А. Мусин-Пушкин в публичных опытах при помощи батарей, составленных из 150 пар цинковых и серебряных кружков, демонстрировал возможность получения постоянного электрического тока и некоторые его физиологические действия. Изучением гальванических явлений в начале прошлого столетия занимались также и другие русские ученые.

Однако выдающимся событием в науке было появление в свет в ноябре 1803 г. работы проф. (позднее академика) Василия Владимировича Петрова (1761—1834) «Известие о гальвани-вольтовских опытах» [1]. В этой работе В. В. Петровым дано описание ряда замечательных открытий в области электричества, сделанных им в ходе его экспериментальных исследований, проводившихся в медико-хирургической академии в Петербурге. К числу этих открытий относятся следующие: явление электрической дуги, установление возможности электровосстановления металлов из окислов, введение электротермической методики для осуществления химических реакций, установление возможности применения многих материалов в качестве электродов, параллельное соединение электрохимических ячеек и др. Как известно, эти открытия широко используются в электротехнике и в электрохимии в наше время.

В этой работе В. В. Петрова содержалось описание значительно усовершенствованного химического источника электрического тока — гальванической батареи. В батарее В. В. Петрова кружки металлов, составляющих батарею, ставились на ребро и стопками размещались в ящике, внутренняя поверхность которого покрывалась изоляционным сургучным лаком. Такая конструкция батареи имела серьезное преимущество перед вертикальным вольтовым столбом, применявшимся учеными на Западе, так как обеспечивала получение батареи сколь угодно больших размеров со значительным сроком службы, с устойчивыми напряжением и силой тока во времени и создавала удобства для ее обслуживания.

Благодаря наличию в его распоряжении мощного источника тока с высоким напряжением В. В. Петрову удалось осуществить разнообразные исследования в области электролиза и обнаружить ряд явлений, которые стали известны ученым Запада значительно позднее.

Из исследований В. В. Петрова выяснилось, что различные вещества по-разному ведут себя в отношении их разлагаемости гальваническим током. Так, например, для разложения воды требовалось применение батареи из двух пар пластинок, в то время как для разложения спирта и различных масел требовалось применение батареи, состоящей из 4200 пар пластинок.

Различные вещества также по-разному относятся к прохождению гальванического тока: одни вещества хорошо проводят ток, в то время как другие его проводят плохо или совсем не проводят. Последнее свойство было обнаружено В. В. Петровым, например, у воска и сургуча, которые он затем применял в качестве изоляторов.

В работе В. В. Петрова получил освещение также вопрос о влиянии условий на течение электрохимических процессов. Им было установлено, что во многих случаях (например, при электролизе цветочных пастоек) материал электрода оказывает большое влияние на ход электрохимической реакции.

В. В. Петров изучал влияние температуры на электролитическое разложение воды и других веществ и отметил важную роль этого фактора. Он исследовал возможность электролитического разложения воды в растворах соли (NH_4Cl) и отметил, что и в этом случае электролиз воды имеет место.

Им было открыто явление электрокоагуляции коллоидов на примере свертывания молока под действием тока.

В 1804 г. вышла в свет вторая работа В. В. Петрова «Новые электрические опыты», представляющая ценный вклад в учение об электричестве [2]. В этой работе описаны наблюдения, касающиеся электроокисления азота в искровом разряде и электропроводности воздуха при различных температурах.

Труды В. В. Петрова, которые наряду с трудами Вольта и Гальвани способствовали возникновению теоретической и прикладной электрохимии, а также электротехники, советская научная общественность рассматривает как большой вклад русского ученого в науку в начале прошлого столетия.

Дату появления в свет первой книги В. В. Петрова, как уже отмечалось на страницах этого журнала, с полным основанием следует рассматривать как дату рождения электрохимии в России.

Научное наследие В. В. Петрова, к сожалению, в течение долгого времени оставалось мало известным и слабо изученным и только недавно [3—7] стало доступным для широкого круга советской интеллигенции.

Значение классических работ В. В. Петрова не исчерпывается только их научным содержанием. Эти произведения, написанные прекрасным русским языком, с предельной простотой и ясностью излагали на самом высоком научном уровне состояние учения о гальваническом электричестве и другие вопросы и были первыми учебными пособиями в этой области. Поэтому они сыграли большую роль в быстром ознакомлении значительного круга русской интеллигенции с электрохимическими явлениями и способствовали возникновению большого интереса в России к этой области науки. Организованный В. В. Петровым физический кабинет в медико-хирургической академии в течение длительного времени был центром электрохимических исследований в России.

Исследования В. В. Петрова нашли достойных продолжателей и последователей в России. Уже в первой четверти прошлого столетия работы таких учеников В. В. Петрова, как С. П. Власов и И. Х. Гамель, а также работы известных отечественных ученых Т. Гроттуса и Ф. Ф. Рейса способствовали дальнейшему прогрессу электрохимии. Достойными продолжателями научных традиций В. В. Петрова являются Э. Х. Ленц, Б. С. Якоби и А. С. Савельев, научная деятельность которых развернулась во второй четверти прошлого столетия и привела к появлению ряда новых классических исследований в области электрохимии.

Непрерывное систематическое изучение электрохимии в России в течение всей первой половины прошлого столетия подготовило почву для ее бурного развития во второй половине прошлого столетия.

Разработкой электрохимических проблем во второй половине прошлого столетия занималось значительное число ученых, находившихся не только в Москве и Петербурге, но и в таких городах, как Казань, Харьков, Киев. Следует заметить, что период бурного развития электрохимии в России совпадает с периодом расцвета теоретической и экспериментальной химии в России. Именно этот период ознаменован такими великими событиями в истории химии, как создание теории строения органических соединений А. М. Бутлеровым (1861) и открытие периодического закона Д. И. Менделеевым (1869).

Исследования отечественных ученых, проведенные в дореволюционной России, охватили все наиболее важные разделы электрохимии и составляют большое и ценное наследие. Перу отечественных ученых дореволюционной России принадлежит также большое количество учебных руководств и монографий. Между тем роль отечественных ученых в создании научных основ электрохимии до последнего времени не получала достаточного освещения и заслуженной оценки как в исследованиях по истории электрохимии, так и в учебной литературе. Лишь за последнее время некоторыми советскими электрохимиками проведена значительная работа по собиранию, систематизации и изучению электрохимических работ отечественных ученых. Эта работа получила частичное отражение как в учебной литературе [8, 9], так и в отдельных статьях [10—15]. Однако до настоящего времени не был составлен систематический обзор и указатель работ отечественных ученых в области электрохимии. Автором статьи поставлена задача восполнить хотя бы отчасти этот пробел. Полное исчерпывающее освещение роли отечественных ученых в развитии электрохимии потребует в дальнейшем большой коллективной работы советских исследователей.

В Петербургской медико-хирургической академии электрохимические исследования проводились не только В. В. Петровым, но и его учениками. Систематическое изучение электролитического разложения различных солей было проведено под непосредственным руководством В. В. Петрова его талантливым учеником, впоследствии академиком, И. Х. Гамелем. За результаты этих исследований И. Х. Гамель был избран членом-корреспондентом Академии наук. Другой талантливый ученик В. В. Петрова (по происхождению крепостной крестьянин), работавший лаборантом в медико-хирургической академии, С. П. Власов (1789—1821) занимался исследованиями возможности получения щелочных металлов электрохимическими методами. Ему (вскоре после опытов знаменитого английского химика Деви) удалось электролизом выделить щелочные металлы — калий и натрий. Эти металлы С. П. Власов в значительных количествах электролитически готовил для продажи [17, 19].

Опыты по выделению щелочных металлов электролизом ставились Жакеном. Применяя гальванические батареи, содержавшие от 70 до 1300 металлических пласти-

нок, ему удалось электролизом едкого кали выделить металлический калий. Результаты этих опытов опубликованы в 1809 г. [37].

Большой вклад в электрохимию был внесен трудами современника В. В. Петрова, отечественного ученого, уроженца Литвы, Т. Гротгуса (1785—1822), проводившего свои исследования в собственной лаборатории в Пасвальском уезде.

Многих ученых начала 19-го столетия интересовал вопрос, почему составные части воды и других веществ выделяются на разных, а не на одном электроде. Стремясь ответить на этот вопрос, Гротгус в 1805 г. сделал предположение о дипольном строении молекул, которое легло в основу его представлений о механизме разложения вещества током и о механизме прохождения тока через растворы. Эти представления получили широкое признание и господствовали в науке в течение 80 лет. Электрохимические исследования этого ученого были опубликованы в период 1806—1829 гг. и наиболее важные из них изданы В. Оствальдом в серии «Классики точных наук» [16]. Представления Гротгуса о механизме электролиза излагаются в современных учебниках электрохимии и используются в наше время для объяснения механизма электропроводности кислот и щелочей. Эти представления в дальнейшем послужили исходным пунктом при возникновении электрохимических теорий химического сродства и теории электролитической диссоциации.

Гротгусом были проведены наблюдения по электролитическому осаждению ряда металлов из растворов; в результате которых было отмечено, что не все металлы восстанавливаются одинаково легко. Гротгусом было указано, что в сущности электрохимические реакции представляют процессы восстановления или окисления. Он же высказал предположение, что окислительно-восстановительные реакции связаны с передачей электрических зарядов одних частиц другими. Таким образом, представление Гротгуса о механизме окислительно-восстановительных реакций близко к современному.

Другой современник В. В. Петрова и Гротгуса, проф. Московского университета Ф. Ф. Рейс, занимаясь изучением электролиза воды, открыл явления электрофореза, описание которого опубликовано в 1809 г. [19]. Проводя опыты по электролизу воды в U-образной трубке, катодное и анодное пространства которой были разделены слоем толченого кварца, Рейс заметил, что через некоторое время, прошедшее после включения тока, уровень жидкости в колене, содержавшем отрицательный электрод, становился значительно выше, по сравнению с уровнем в колене, которое содержало положительный электрод. Следовательно, в этих опытах Ф. Ф. Рейс наблюдал явления электроосмоса.

В другом опыте катодное и анодное пространства (две стеклянные трубки) были разделены при помощи куска мокрой глины. При пропускании тока Ф. Ф. Рейс наблюдал, что частицы глины отрывались от поверхности и перемещались к положительному электроду. Так было открыто явление электрофореза.

Вторая четверть прошлого века, как известно, ознаменовалась большими открытиями в области электричества: немецкий ученый Ом в 1827 г. установил связь между напряжением и силой тока в электрической цепи; датский ученый Эрстед в 1820 г. открыл связь магнитных и электрических явлений. Гениальный английский ученый Фарадей в 1833 г. открыл фундаментальные законы электролиза. Русский ученый Э. Х. Ленц открыл закон, устанавливающий количественную связь между количеством выделившегося тепла, силой тока и сопротивлением проводника. Благодаря этим открытиям создались благоприятные возможности количественного изучения электрохимических явлений.

Во второй четверти прошлого столетия одним из достойных продолжателей исследований В. В. Петрова в области электрохимии является выдающийся отечественный ученый Эмилий Христианович Ленц (1804—1865). Характеристика научного творчества и жизнеописание Э. Х. Ленца даны в книге [24] а подробная библиография работ приведена в приложениях к избранным трудам Э. Х. Ленца [23]. Э. Х. Ленц своими опытами рассеял заблуждения некоторых западных физиков о наличии качественных различий токов магнитоэлектрических и гальванических.

В период с 1833 по 1843 г. Э. Х. Ленцом проведены большие экспериментальные исследования по изучению сопротивления водных растворов солей и растворов серной кислоты с целью выяснения пригодности закона Ома для растворов [20—22]. В этих работах Э. Х. Ленца применялась новая методика измерений с прибором, изобретенным в 1840 г. Б. С. Якоби. Однако Э. Х. Ленц и многие европейские ученые придерживались мнения о существовании переходного сопротивления между раствором и электродом. Окончательную правильную формулировку закона Ома для растворов удалось получить выдающемуся электрохимику прошлого столетия, отечественному ученому Александру Степановичу Савельеву (1820—1860) после того, как им была в значительной степени раскрыта природа и выяснена роль явлений поляризации при электролизе.

Научная деятельность А. С. Савельева проходила сначала в Петербургском, затем в Казанском университете. За свою короткую жизнь он внес большой вклад в науку. К сожалению, биографические сведения о А. С. Савельева весьма скудны [28].

Явления поляризации, заключающиеся в постепенном понижении силы тока при электролизе с постоянным напряжением, наблюдались немецким ученым Риттером, швейцарским ученым Деляривом и другими, но систематическое глубокое исследова-

ние природы этих явлений было проведено А. С. Савельевым. Результаты этих исследований содержатся в его классических работах: диссертации на соискание ученой степени магистра философских наук «О явлениях поляризации в гальванической цепи» [25] и «О гальванической проводимости жидкостей» [26]. Уже в первой работе А. С. Савельева выяснилось, во-первых, что поляризация есть электродвижущая сила (э. д. с.), возникающая в электролитической ячейке при электролизе и противоположная по своему направлению приложенному напряжению, и, во-вторых, что причиной поляризации является взаимодействие выделяющихся газообразных продуктов с материалом электрода: «Из опытов, приведенных на стр. 31—35,— писал А. С. Савельев,— мы заключили, что газы изменяют вещество электродов, на которых они отделяются, таким образом, что оно делается в гальваническом отношении совершенно отличным и что притом анод делается отрицательным, а катод положительным. Поэтому мы приняли, что поляризация есть электровозбудительная сила между этими измененными электродами. Если это справедливо, то измененное действием газа вещество электрода должно занимать определенное место в ряду электровозбудителей и следовать тем же законам, которые для них вообще существуют» [25].

В этой работе было показано, что связь между силой тока (I) и напряжением на зажимах (E) электролитической ячейки устанавливается соотношением

$$I = \frac{E - p}{R - r},$$

где p — э. д. с. поляризации; R — внешнее сопротивление; r — внутреннее сопротивление.

В работе [25] было показано, что не существует так называемого переходного сопротивления между электродами и раствором. Необходимость учета поляризации отмечалась еще самим Омом. Однако Ом допускал линейную связь между величиной поляризации и силой тока и в соответствии с этим выводил формулу для своего закона. А. С. Савельев показал, что формула Ома ошибочна, так как она тождественна формулам, которые давались сторонниками наличия переходного сопротивления. Таким образом, А. С. Савельеву принадлежит современная формулировка закона Ома для электролитов. В этой же работе А. С. Савельевым было показано, что величина электролитической поляризации, наблюдаемая при разложении воды в кислых растворах на платиновых электродах, равна сумме поляризаций катода и анода. Был также дан способ экспериментального нахождения величин поляризаций отдельных электродов. А. С. Савельевым было экспериментально обосновано важное положение, заключающееся в том, что э. д. с. гальванического элемента равна сумме э. д. с. двух электродов.

В своих исследованиях А. С. Савельев выяснял влияние различных факторов на величину поляризации. Обобщая результаты своих наблюдений, он пришел к следующему фундаментальному выводу: «Поляризация есть функция силы тока, функция, различная не только для различных электродов и жидкостей, но и для одних и тех же тел при неодинаковом состоянии их поверхностей и притом такая сложная функция, которую до сих пор не удалось найти из наблюдений» [26, стр. 9].

В нашей отечественной литературе достижения А. С. Савельева в изучении явлений поляризации нередко относятся на счет Э. Х. Ленца. Есть основания думать, что в работах Э. Х. Ленца используются многие результаты А. С. Савельева. Об этом сам А. С. Савельев писал в 1853 г. следующим образом: «В другом труде, совершенном мною вместе с акад. Ленцом, развиты были более подробно мои прежние положения и представлена была таблица численных величин поляризации для различных металлов и жидкостей и таблица электровозбудительных сил» [26].

А. С. Савельев также систематически занимался изучением зависимости электропроводности растворов от различных факторов. Результаты его собственных исследований, а также глубокое критическое рассмотрение результатов работ иностранных исследователей изложены в работе [26]. Анализ результатов исследований, проведенных в этой области, привел его к ряду важных обобщений, часть которых мы отметим.

А. С. Савельев в числе первых ученых исследовал влияние концентрации электролита на величину электропроводности. В 1845—1846 гг. он измерял электропроводность растворов серной кислоты 34 различных концентраций уд. веса от 1,003 до 1,527. В большинстве наблюдений применялись в качестве электродов амальгамы цинка, обладающие малыми величинами поляризации. Анализируя результаты собственных исследований и результаты исследований других авторов, А. С. Савельев отмечает, что во многих случаях удельная электропроводность растворов, будучи выражена в виде функции от концентрации электролита, проходит через максимум. Обобщая результаты ряда исследований, он отмечает, что электропроводность кислот значительно превосходит электропроводность солей.

В 1844 г. А. С. Савельев занимался изучением влияния температуры на сопротивление растворов электролитов. Для растворов NaCl он нашел, что сопротивление уменьшается с повышением температуры. Анализируя результаты своих исследований и исследований других авторов, он пришел к выводу, что зависимость между сопротивлением и температурой не является линейной, как полагали некоторые ученые; причем температурный коэффициент сопротивления с возрастанием температуры

уменьшается. Большой интерес А. С. Савельев проявил к изучению зависимости сопротивления раствора электролита от формы жидкого слоя. Ему удалось получить формулы, вытекающие из закона Ома, пригодные для вычисления сопротивлений кольцевых и призматических слоев жидкости. Эти формулы А. С. Савельевым были подтверждены серией проведенных им измерений. Этой же группе вопросов посвящена работа казанского исследователя Больцани [29].

Значительный вклад русскими электрохимиками первой половины прошлого столетия внесен также и в учение об э. д. с. После открытий Гальвани (1791) и Вольта (1800 перед учеными встал вопрос об объяснении причины возникновения э. д. с. Первое физическое объяснение этой причины принадлежало Вольта, который полагал, что э. д. с. возникает в результате соприкосновения разнородных металлов. Главный аргумент Вольта состоял в том, что э. д. с. возникает всегда между разнородными металлами и даже в тех случаях, когда между ними помещен изолятор. Сам Вольта в своем столбе видел вечный двигатель первого рода. Что же касается роли границы соприкосновения металлов с раствором, то Вольта считал, что здесь либо совсем не образуется электричества, либо образуется его очень мало.

Прямо противоположная точка зрения была развита немецким ученым Риттером, который полагал, что источником э. д. с. являются химические реакции, протекающие у электродов. Эта точка зрения базировалась на наблюдении химических явлений, вызываемых действием гальванического тока, и на более ранних наблюдениях самого Риттера над взаимным вытеснением металлов и над окислением металлов кислородом.

Борьба этих точек зрения продолжала развиваться далее, и даже в середине прошлого столетия среди ученых не было единодушия. Описание развития взглядов на природу э. д. с. содержится в обзоре казанского исследователя Больцани [29].

Наши первые электрохимики не оставались безучастными к этой борьбе мнений относительно природы э. д. с. К числу создателей правильной химической точки зрения наряду с Риттером относится также и В. В. Петров, который в своей первой работе по электричеству видел основную причину возникновения э. д. с. в химических реакциях. В. В. Петров считал, что возникновение э. д. с. и тока в элементах является результатом взаимодействия металлов с кислородом воздуха и кислородом, входящим в состав солей.

Значительный вклад в развитие электрохимии был внесен работами выдающегося отечественного ученого академика Бориса Семеновича Якоби (1801—1874). С именем Б. С. Якоби связана разработка наиболее эффективных химических источников тока и открытие гальванопластики. Характеристика научного наследия и полные библиографические материалы, касающиеся научной деятельности Б. С. Якоби, содержатся в недавно вышедшем сборнике [30].

Б. С. Якоби почти одновременно с английским ученым Даниэлем усовершенствовал широко применявшийся впоследствии медно-цинковый элемент [31], введя разделение катодного и анодного пространств при помощи глиняного сосуда. Усовершенствование медно-цинкового элемента, сделанное Якоби, было более глубоким по сравнению с усовершенствованием Даниэля. Якоби в качестве раствора электролита, в который погружается цинк, ввел соль вместо серной кислоты, применявшейся Даниэлем. Следовательно, Якоби ближе подошел к современному пониманию работы гальванического элемента. Медно-цинковый элемент Якоби отличается малой поляризуемостью, вследствие этого его э.д. с. сравнительно мало изменяется во время работы и поэтому он был использован в работах по изучению электропроводности как источник постоянного напряжения. Медно-цинковый элемент Б. С. Якоби в течение длительного времени имел широкое применение в телеграфии [34]. Наряду с медно-цинковым элементом Б. С. Якоби тщательно исследовал элемент Грове, состоящий из платинового электрода в растворе азотной кислоты и цинкового электрода в растворе серной кислоты. При этом он пришел к выводу, что платиновый электрод обладает преимуществом по сравнению с медным [32].

Батарея из элементов Грове была применена Б. С. Якоби для приведения в действие первого электродвигателя, использованного в его знаменитых опытах в 1838—1839 гг. для приведения в движение малых судов.

Якоби принадлежит заслуга изобретения важного прибора — агометра, применявшегося для измерения э. д. с. и сопротивления электролитов, вплоть до появления точных современных методов. Существенной деталью этого прибора является прототип современного реостата. Б. С. Якоби принадлежит также заслуга открытия гальванопластики [33], которая родилась после того, как был найден способ наносить проводящий слой на пластических, не проводящих материалах путем их графитирования. Открытие Б. С. Якоби нашло широкое применение в России и за границей и получило дальнейшее развитие в работах русских исследователей и изобретателей.

В разработке химических источников тока серьезные заслуги принадлежат русскому ученому П. Р. Багратиону. Петр Романович Багратион (1818—1876) (племянник героя отечественной войны 1812 г.) сконструировал в 1844 г. первый в мире тип сухого элемента, вводя добавку песка и глины в электролит элемента Якоби — Даниэля. Им же впервые проведены электролитические опыты по выделению золота из цианистых растворов [35, 36].

Из приведенного краткого обзора видно, что уже в первой половине 19-го столе-

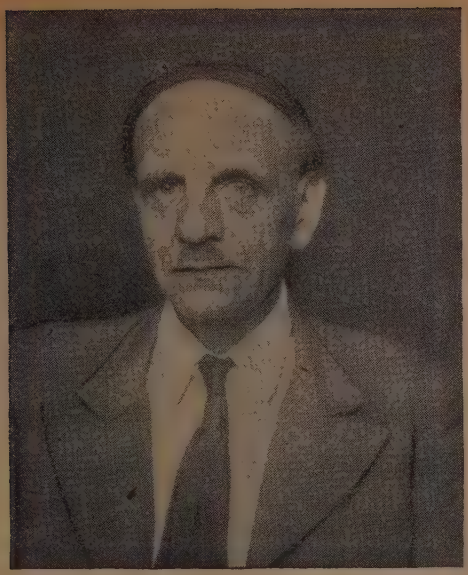
тия в России был достигнут высокий уровень развития электрохимии и тем самым были созданы предпосылки для ее интенсивного дальнейшего развития во второй половине 19-го столетия.

Поступила
14.VI.1954

Н. Е. Хомутов

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Петров, Известие о гальвани-вольтовских опытах, СПб, 1803.
2. В. В. Петров, Новые электрические опыты, СПб, 1804.
3. А. А. Елисеев, Василий Владимироваич Петров, М.— Л., 1949.
4. Б. Б. Кудрявцев, Василий Владимирович Петров, М., 1952.
5. Л. Д. Белькинд, Василий Владимирович Петров — в книге «Люди русской науки», М.— Л., 1948, стр. 24—26.
6. В. В. Петров, Сборник статей и материалов под редакцией акад. С. И. Вавилова, М.—Л., 1940.
7. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, **23**, 1954.
8. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, М.—Л., 1951.
9. А. Н. Фрумкин, Б. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952.
10. Н. А. Изгарышев, в книге «Труды Совещания по электрохимии», М., 1953, 18—19.
11. Н. П. Федотьев, ЖПХ, **24**, 1045, 1949.
12. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, **24**, 1030, 1950.
13. С. А. Балезин и В. П. Баранник, Успехи химии, **19**, 641, 1950.
14. Н. А. Бах, в книге «Труды Совещания по электрохимии», М., 532—538, 1953.
15. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, **22**, 355, 1953.
16. Т. Гротгус, Abhandlungen über Elektrizität und Licht. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, № 152. Leipzig, 1906.
17. Русский самоучка Семен Прокофьевич Власов, СПб, 1881.
18. Свиньин П. Отечественные записки, 1818, 3 раздел, стр. 59. «Новый магазин естественной истории, физики, химии и сведений экономических», **41**, № 2, 1822.
19. Ф. Ф. Рейс, Mémoires de la Society Impériale des Naturalistes de Moscou, 2, 327, 1809.
20. Э. Х. Ленц, Bull. Sc. Acad. Sciences, St. Petersb., 2, 237, 1838.
21. Э. Х. Ленц, Bull. Sc. Acad. Sciences, St. Petersb., № 14, 15, 16, 1843.
22. Э. Х. Ленц Bull. Sc. Acad. Sciences, St. Petersb., **10**, 257, 285, 1842.
23. Э. Х. Ленц, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1950.
24. О. А. Лежнева, Б. Н. Ржосницкий, Эмилий Христианович Ленц, М.—Л., 1952.
25. А. С. Савельев, О явлениях поляризации в гальванической цепи, СПб, 1845.
26. А. С. Савельев, О гальванической проводимости жидкостей. Ученые записки Казанского университета, 1853, кн. 1, 1—177.
27. Э. Х. Ленц, А. С. Савельев, Bull. Phys.-Math. Acad. Sciences, St. Petersb., 5, 1, 847.
28. Месяцеслов на 1861.
29. И. Больцани, Ученые записки Казанского университета, 1854, 1—112.
30. Борис Семенович Якоби, Изд. АН СССР, 1953.
31. Б. С. Якоби, Bull. Sc. Acad. Sciences, St. Petersb. 2, 60, 1837.
32. Б. С. Якоби, Bull. Sc. Acad. Sciences, St. Petersb. 6, 369, 1840; **10**, 257, 1842.
33. Б. С. Якоби, Гальванопластика или способ по данным образцам производить медные изделия из медных растворов при помощи гальванизма. СПб, 1840.
34. И. Х. Гамель, Entstehung der Galvanischen und elektromagnetischen Telegraphie, СПб, 1860.
35. И. П. Плаксин, ЖПХ, **14**, 11, 1941.
36. А. И. Беляев и др., в книге Русские ученые в цветной металлургии, М., 1948, 92, 105, 194.
37. Jacquin, Mémoires de la Society Impériale des Naturalistes de Mocsou, 2, 349, 1809.



ИВАН ГРИГОРЬЕВИЧ ЩЕРБАКОВ

(1891—1953)

Иван Григорьевич Щербаков родился в 1891 г. в селе Муратово Гагинского района Горьковской области в семье крестьянина; семья была большая, и трудовая жизнь его началась рано, с 12 лет. Иван Григорьевич учился в Нижегородской гимназии, а затем в Московском государственном университете (1911—1912) и в Петроградском электротехническом институте на электрохимическом факультете (1912—1919). Одновременно он работал в этом же институте по электромонтажным работам и лаборантом. В это время Иван Григорьевич выполняет свою первую научную работу по электрохимическому получению алюминия из водного раствора.

С октября 1917 г. по июль 1919 г. Иван Григорьевич активно участвовал в работе контрольной комиссии Центрального совета фабрично-заводских комитетов и Организационной коллегии Ленинградского областного совета народного хозяйства.

В 1919 г. И. Г. Щербаков возобновил научную работу в Горьковском государственном университете, где работал ассистентом и участвовал в организации электрохимической лаборатории.

«Разработка вопроса о развитии электрохимических производств,— пишет Иван Григорьевич в своей автобиографии,— привела меня к выводу о необходимости создания их в первую очередь на Урале. Для участия в соответствующих работах я перевелся в Свердловск». С 1923 г. И. Г. Щербаков работал в Уральском государственном университете (впоследствии — Политехнический институт) сначала ассистентом, позднее (с 1924 по 1926 г.) — доцентом и с 1926 г.— профессором.

Деятельность И. Г. Щербакова на Урале была исключительно целеустремленной,— он участвовал в создании едва ли не всех электрохимических производств и в обеспечении этих производств кадрами исследователей. Привлекая внимание к наиболее важным и актуальным для промышленности проблемам, добиваясь скорейшего преодоления возникавших трудностей, он оказал большое и благотворное влияние на направление научной деятельности многих коллективов и лабораторий.

И. Г. Щербаков организовал ряд электрохимических лабораторий (в 1924 г. УНИ, впоследствии Уральский физико-технический институт, в 1930 г. в УНИХ, в 1933—1934 гг. в Уральском филиале АН СССР, в Институте прикладной минералогии, в Уральском государственном университете, а также на заводах). В 1937 г. ему присуждается ученая степень доктора наук.

И. Г. Щербаков сыграл большую роль в деле подготовки кадров инженеров-электрохимиков и научных работников. Годами вдумчивого общения с молодежью, доброжелательным отношением к студенчеству, прекрасным знакомством с работой молодых инженеров на производстве он создал свою особую методику подготовки молодых специалистов, которая нашла частичное выражение в серии статей (см. раздел Ж в списке работ И. Г. Щербакова). Характерной особенностью педагогического стиля И. Г. Щербакова можно считать его уменье воспитывать энтузиастов своего дела, преданных выбранной специальности и увлеченных созидательной работой социалистической промышленности.

Двадцать лет работы на Урале являются наиболее плодотворным периодом в жизни Ивана Григорьевича. В этот период он последовательно работал над целым рядом проблем [96]. Им разработано получение электрохимическим путем ряда органических и неорганических соединений [раздел А]. В частности, им был предложен метод получения и организовано первое советское электрохимическое производство персульфата аммония, полностью устранившее импорт этого продукта.

Следует отметить, что создание производств алюминия и магния на Урале в значительной мере было обязано деятельности И. Г. Щербакова, который, вопреки существовавшему мнению, настаивал на возможности и необходимости создания алюминиевой базы на Урале [69]. Для промышленного получения магния и использования карналлита (1929 г.) им была предложена наиболее выгодная конструкция электролизера [98]. Производство магния было одним из новых для нас производств. Целый ряд вопросов электролиза магния и алюминия был впервые разрешен в работах И. Г. Щербакова до появления аналогичных иностранных работ [раздел Б].

Большие работы были проведены Иваном Григорьевичем по организации производства карбида кальция на Урале.

Под руководством И. Г. Щербакова разрабатывались вопросы электрогидрометаллургии цинка, хрома, серебра, сурьмы, ртути, меди, ванадия, железа, изучены процессы коррозии металлов и сплавов при действии серы, сернистого газа и хлора [раздел Б].

Им исследован также ряд вопросов в области электроосаждения никеля, кадмия, цинка, меди [раздел Б] и получения электродов интенсивного действия [раздел В и Г]. Работы Ивана Григорьевича в области электроосаждения металлов относятся к основной проблеме, которая разрабатывалась под его руководством в последние годы жизни (в Иванове и Горьком).

Много внимания всегда уделял И. Г. вопросам экономики электрохимических производств, увязывая создание электрохимических производств со смежными производствами и энергообеспечением тех и других [раздел Д]. Получение наивыгоднейших экономических показателей он связывал с одновременным усовершенствованием технологии производства (см. работы по определению наивыгоднейших максимальных плотностей тока в том же разделе).

Исключительно важное значение придавал Иван Григорьевич воспитанию инженеров и развитию самостоятельности в научной работе у заводских научных работников. Начиная приблизительно с 1930 г., им публикуется ряд статей по улучшению учебной методики [раздел Ж]. Предлагавшийся им метод в значительной степени доказал свои достоинства в Свердловском политехническом институте, где он был широко проведен в жизнь. Элементы его позднее вводились в Ивановском химико-технологическом и Горьковском политехническом институтах. Этот метод сводится, в основном, к использованию тех приемов работы, которые составляют преимущества дипломного проектирования. Эти приемы максимально активизируют самостоятельное мышление у студентов и с первых шагов в высшем учебном заведении воспитывают в них ответственное отношение к нуждам и запросам промышленности.

Возглавляя в течение многих лет подготовку инженеров-электрохимиков на Урале, Иван Григорьевич воспитал более полутысячи творческих работников в своей области. Учениками его являются многие известные электрохимики: О. А. Есин, С. В. Карпачев, М. А. Лошкарев, А. Г. Стромберг, И. М. Дьяконов и др.

После Великой Отечественной войны И. Г. Щербаков работал в Москве в Государственном научно-исследовательском институте цветных металлов (1945—1946 гг.), в Ивановском химико-технологическом институте (1946—1949 гг.) и в Горьковском политехническом институте имени А. А. Жданова (1950—1953 гг.). Скончался И. Г. 6 августа 1953 г. после тяжелой и продолжительной болезни. До последнего дня он продолжал работу по совершенствованию своего учебника теоретической электрохимии.

И. Г. Щербаков был глубоким исследователем, опубликовавшим ряд превосходных работ. Он был выдающимся инженером-электрохимиком, умевшим ставить и решать крупные промышленные задачи.

В памяти лично знавших его Иван Григорьевич навсегда останется примером честности, принципиальности, скромности и высокого патриотизма.

Приводимый ниже список работ И. Г. Щербакова, составленный им самим, повидимому, не является полным. В нем отсутствует, как мы убедились, ряд работ, например, статья [99], излагающая оригинальные взгляды другого автора, к которым Иван Григорьевич, повидимому, хотел привлечь широкое внимание. Полный список должен был бы, по некоторым сведениям, насчитывать свыше 120—130 печатных работ. Нет также упоминания о редакционной работе И. Г. Щербакова (нам известно редактирование им второго тома переводного учебника Аллманда [100]; первый том редактировался Н. А. Изгарышевым).

Кроме того, в список включены три статьи, в заголовке которых нет фамилии И. Г. Щербакова, а имеется лишь в конце выражение благодарности ему за руководство работой.

Список главнейших опубликованных научных работ и изобретений И. Г. Щербакова

А. Электролиз водных растворов без получения металлов

1. Электролитическое получение хлороформа. Известия Урал. госуд. университета, **3**, 82, 1922.
2. О полимеризации анионов, Известия Уральского политехнического института, **4**, 99—107, 1924.
3. Лабораторный аппарат для некоторых анодных процессов (получение бихроматов, персолей, хлороформа и др.), Zs. Elektroch., **31**, 350, 617, 1925.
4. Электролиз хромата натрия с применением ртутного катода, Zs. Elektroch, **32**, 396, 1926; совм. со студ. О. А. Есиным.
5. О получении красной кровяной соли из желтой путем электролиза, Журн. прикл. химии, **2**, 155, 1929.
6. Об одновременном получении продуктов окисления и восстановления электролизом, Zs. Elekroch., **35**, 826, 1929.
7. О продуктах электролитического восстановления азотной кислоты на ртутном, свинцовом и медном катодах, Zs. Elektroch., **35**, 70, 1929; совм. со студ. Д. М. Либиной.
8. Об электролитическом восстановлении растворов сернокислого железа в присутствии сульфата титана, Журн. прикл. химии, **10**, 607, 1937; совм. с К. Я. Грачевым.
9. Об электролитическом восстановлении сульфата железа в присутствии сульфата титана. Сообщ. 2, Журн. прикл. химии, **10**, 1935, 1937. К. Я. Грачев и С. И. Ремпель, под рук. И. Г. Щербакова.
10. То же, Сообщ. 3, О влиянии катодного материала и кислотности растворов на выход по току, Журн. прикл. химии, **12**, 642, 1939, К. Я. Грачев, под рук. И. Г. Щербакова.
11. О влиянии титановых солей на электролитическое восстановление сульфата железа, Журн. прикл. химии, **12**, 196, 1939, К. Я. Грачев, под рук. И. Г. Щербакова
12. К вопросу применения PbO_2-электрода как индикатора на кислотно-основное взаимодействие, Журн. прикл. химии, **25**, 761, 1952; совм. с Б. М. Лапшиным и И. И. Заславским.
13. Ртутная ванна с центробежным отделением амальгамы, з. с. 74745 (26.7.21); сов. пат. 1728.
14. Электролизер для одновременного получения хлороформа и каустической соды, з. с. 76300 (5.2.23); сов. пат. 7181.
15. Способ одновременного получения продуктов окисления и восстановления путем электролиза, з. с. 13 744 (27.1.27), авт. свид. 33 134.
16. Способ анодного окисления и полимеризации солей щелочных металлов с применением ртутного катода, з. с. 78 134 (15.6.24); сов. патент 2230.
17. Хлорная ванна с ртутным катодом и амальгамоотстойниками, з. с. 3879 (10.6.25); сов. пат. 2265.
18. Многоэтажный электролизер для производства хлора и др., з. с. 3879 (10.6.25); сов. пат. 2258.
19. Способ получения гидроксиламина, з. с. 29 536 (28.6.1928), авт. свид. 23375, совм. со студ. Д. М. Либиной.
20. Электролизер с концентрическими диафрагмами, з. с. 5548 (28.9.29) авт. свид. 20 074.

Б. Электролиз расплавленных солей

21. О степени электролитической экстракции магния из карналлита, Журн. хим. пром., **7**, 1900, 1930; совм. с С. В. Карпачевым.
22. О выборе способа электролиза для получения магния, Уральский техник, **7**, № 5—6, 12, 1931.
23. Электролиз карналлита, Часть I. Полузаводские опыты с природным соликамским карналлитом. Снижение расхода энергии сближением электродов; совм. со студ. С. В. Карпачевым, А. Г. Стромбергом, М. А. Умовой, О. И. Полторацкой, Калий, **5**, № 10, 19, 1936.
24. Алапаевские бокситы (опыты кислого вскрытия), Легкие металлы, **2**, № 2—3, 10, 1933, совм. с Л. А. Щербаковой и М. А. Маковецкой.
25. К теории электролиза расплавов. I. О выходе по энергии при электролитическом осаждении магния из расплавленного карналлита, Журн. физ. химии, **6**, 649, 1935; Калий, **3**, № 7, 35, 1934; совм. с А. А. Щербаковым.
26. Обзор работ Уральского научно-исследовательского института химии и Уральского химико-технологического института по магнию за 1929—1933 гг. Калий, **4**, № 2, 35, 1935.
27. Обгорание графитовых анодов в магниевой ванне и его предупреждение, Калий, **4**, № 9, 22, 1937; совм. с А. А. Щербаковым.

28. О разряде щелочных металлов при электролизе карналлита, Калий, 6, № 3, 16, 1937; совм. с. Л. В. Юмановой.
29. Электропроводность тройной системы $MgCl_2$ — KCl — NaCl, Журн. физ. химии, 13, 621, 1939; А. А. Щербаков и Б. Ф. Марков; под рук. И. Г. Щербакова.
30. Электролитическое получение магния. Обзор работ 1929—1933 гг. с дополнительными выводами, Сборник «Соликамские карналлиты», 344—354, ОНТИ — Союзкалий, 1935.
31. О явлении анодного эффекта при электролизе расплавленного карналлита, Труды Уральского научно-исследовательского института химии, вып. 5, 1940; совм. с Л. В. Юмановой.
32. Магниевая ванна Уральского научно-исследовательского института химии, Сборник «За технику социализма», Урал. НИС, НКТП, 1933.
33. О тепловом режиме аппаратов при электролизе карналлита, Калий, 5, № 6, 11, 1936.
34. Электролиз карналлита. IV. Зависимость между выходом и плотностью тока в электролизе карналлита, Труды УНИХИМ, вып. 5, 1940; совм. с Л. В. Юмановой.
35. Электролиз карналлита. V. Испытание новых огнеупорных и электродных материалов, Труды Уральского научно-исследовательского института химии, вып. 5, 1940; совм. с Л. В. Юмановой.
36. Электролиз карналлита. VI. Об изменении выхода по току с продолжительностью электролиза, Труды Уральского научно-исследовательского института химии, вып. 5, 1940; совм. с Л. В. Юмановой.
37. Электролиз карналлита. VII. Химическая диафрагма на катоде, ее устранение и предупреждение ее образования, Труды Уральского научно-исследовательского института химии, вып. 5, 1940; совм. с Л. В. Юмановой.
38. О катодном процессе при образовании диафрагмирующего слоя (к теории электролиза расплавов), Цветн. металлы, 14, 84, 1939; Журн. прикл. химии, 12, 826, 1939, совм. с Л. В. Юмановой.
39. Об электродвижущей силе поляризации при электролизе расплавленного карналлита, Журн. прикл. химии, 11, 1584, 1938, совм. с А. А. Щербаковым и Б. Ф. Марковым.
40. О причинах взрывов в магниевых ваннах, Труды УНИХИМ, вып. 5, 1940, совм. с Б. Ф. Марковым и др.
41. Об электродвижущей силе поляризации при электролизе расплавленного карналлита. 2. Влияние некоторых технических примесей на поляризацию, Журн. прикл. химии, 12, 976, 1939; совм. с Б. Ф. Марковым и К. Я. Аверьер.
42. Катодная поляризация при осаждении магния из расплавленного карналлита, Журн. физ. химии, 13, 1472, 1939, совм. с Б. Ф. Марковым и В. И. Калитовой.
43. К вопросу электролиза расплавленного карналлита. Зависимость выхода по току на магний от содержания $MgCl_2$ в расплаве, Журн. физ. химии, 14, 220,1940; совм. с Б. Ф. Марковым и В. И. Калитовой.
44. К истории организации производства алюминия на Урале, Н. Т. информ. бюллетень Главалюминия — ВАМИ, № 65, 28, 1939.
45. Пути экономии электроэнергии в производстве алюминия, Пром. энергетика, № 4—5, 1, 1945; совм. с И. Л. Долговым.
46. Электролизер для получения магния. Бездиафрагменный аппарат с подвижными анодами, з. с. 132 922 (7.3.32—3.8.32); авт. свид. 49 249.
47. Способ автоматического питания электролизеров расплавленным электролитом, з. с. 104 142 (II) (25.2.32), авт. свид. 32726.
48. Биполярный электролизер (для электролиза расплавов), з. с. 148736 (5.6.34), авт. свид. 42302.
49. Электролизер с непрерывными самообжигающимися электродами. Вращающийся анод с непараллельными рабочими поверхностями, з. с. (21.3.44), авт. свид. 65402, МХП СССР (28.7.47).

В. Электролиз водных растворов с катодным отложением металлов (гидро-электрометаллургия, гальванотехника). Коррозия металлов

50. Об электролитическом осаждении хрома из растворов хромовой кислоты, Zs. Elektroch. 33, 242, 1927; Изв. Уральского политехнического института, 6, 205, 1927; совм. с О. А. Есиным.
51. К теории осаждения хрома из водных растворов хромовой кислоты, Zs. Elekroch. 35, 222, 1929; совм. с Э. Мюллером (Дрезден).
52. Извлечение меди из медистых песчаников аммиачными растворами, Цветн. металлы, 5, 1159, 1930; совм. с М. М. Наркевич.
53. Извлечение меди из медистых песчаников растворами серной кислоты, Цветн. металлы, 5, 1342, 1930; совм. с А. К. Распопиной.
54. О катодной коррозии железа при электролизе расплавленного карналлита, Труды Уральского научно-исследовательского института химии, вып. 5, 1940; совм. с Л. В. Юмановой.

55. О роли некоторых органических примесей при электролитическом рафинировании никеля, Цветн. металлы, 14, № 9, 77; № 12, 87, 1939; совм. с аспирантами М. А. Лошкаревым и А. Г. Лошкаревым и бригадой Уфалейского никелевого завода.
56. Опыт электролитического рафинирования медноникелевого сплава в ваннах Уфалейского никелевого завода, Цветн. металлы, 15, № 8, 75, 1940; совм. с аспирантами А. Г. Лошкаревым и М. А Лошкаревым.
57. Комплексное использование цветных металлов. Сборник Уральского отд. НИТО цветн. метал., стр. 95, Свердловск, 1940.
58. Исследование комплексообразования методом электропроводности. О комплексах меди в системе $CuSO_4$ — $Na_4P_2O_7$ — H_2O; совм. с И. Л. Агафоновым и А. Л. Агафоновой, Журн. физ. химии, 28, 147, 1954.
59. Электролизер для производства цветных металлов в виде непрерывных листов при высоких плотностях тока, з. с. 172195 (3.7.35); авт. свид. 49701; совм. с Н. П. Диевым.
60. Способ электролитического осаждения металлов с защитой электролита от окисления воздухом, з. с. (21.3.44); авт. свид. 65032, МХП СССР (2. 10.47).
61. Способ очистки электролита для получения цинка, з. с. 43206 (4.5.41), авт. свид. 63624 (30.4.44); совм. с В. И. Калитовой.

Г. Химические источники тока, электротехнические аппараты и их детали. Электропечи

62. Опыты с карбидной печью Хорри, Журн. хим. пром., 8, 29, 1931; совм. со студ. А. С. Микулинским.
63. Батарея гальванических элементов с автоматическим питанием электролитом, з. с. 13672 (27.1.27), сов. пат. 7580.
64. Электродная пара для получения персолей, з. с. 104833 (6.3.32), сов. пат. 30682.
65. Способ преобразования трехфазного тока в однофазный, з. с. 13048 (19.8.26), сов. пат. 6138.
66. Хлорнатриевый аккумулятор с автоматической передачей электродных веществ на хранение, з. с. 3425 (10.6.25), сов. пат. 3294.
67. Электрод (способ контактирования металла с электродной массой), з. с. 11781 (1.1.37), авт. свид. 53689.
68. Сухая гальваническая батарея, з. с. 309469 (17.2.42), авт. свид. 73785 (29.12.48)

Д. Экономическая плотность тока и другие технэкономические вопросы

68. Об увеличении плотности тока в электрохимических производствах, Уральский техник, № 3, 45, 1925.
69. О создании электрохимических производств на Урале, Уральский техник, № 8—9, 3, 1928.
70. Экономическая плотность тока в магниевой ванне, Калий, 2, № 6, 22, 1933; совм. с И. М. Дьяконовым.
71. Магний из соликамского карналлита, Калий, 2, № 8, 22; № 10, 35, 1933.
72. Расчеты экономической плотности тока для электрохимических производств, Химстрой, № 7, 408, 1934.
73. За дешевый магний. (К вопросу о сравнительной оценке электролитического и термического способов), Калий, 5, № 6, 34, 1936.
74. К вопросу об интенсификации процессов (обезвоживания и расплавления) в производстве магния, Калий, 5, № 9, 22, 1936.
75. О выборе плотности тока в электролизе карналлита, Калий, 5, № 6, 36, 1936; совм. с И. М. Дьяконовым.

Е. Химическая технология неорганических веществ. Технология хлора, хлоропроизводных, кислот, щелочей, солей

76. Обезвоживание хлористого магния без расплавления. Часть I. Обезвоживание в токе воздуха, в вакууме, Уральский техник, 6, № 10, 49, 1930; Труды 6-го Менделеевского съезда, т. 2, вып. 2, 249, 1932; совм. со студентами С. В. Карпачевым, А. Г. Стромбергом, М. П. Капостынь.
77. То же. Часть 2. Обезвоживание в токе воздуха, непрерывный процесс. Уральский техник, 6, № 10, 56, 1930; совм. по студентами С. В. Карпачевым, А. Г. Стромбергом, М. П. Капостынь.
78. То же. Часть 3. Обезвоживание в токе хлористого водорода (периодический процесс), Уральский техник, 6, № 11—12, 42, 1930; совм. со студентами С. В. Карпачевым, М. А. Умовой, А. К. Распопиной.
79. То же. Часть 4. Обезвоживание гидратов хлормагния смесями воздуха и хлористого водорода (периодический процесс), Уральский техник, 6, № 11—12, 40, 1930; совм. с С. В. Карпачевым, М. П. Капостынь.
80. То же. Часть 5. Хлорирование гидратов хлормагния в присутствии угля, Калий, 1, № 8, 25; № 7, 37, 1932; совм. с А. К. Распопиной.

81. То же. Часть 6. Хлорирование гидратов хлормагния смесями хлора и воздуха; минимум расхода хлора, Калий, 1, № 4, 18, № 9, 23, 1932; совм. с А. К. Распопиной.
82. То же. Часть 7. Применение вращающейся трубопечи для хлорирования гидратов хлормагния (полузаводская установка), Труды 6-го Менделеевского съезда, т. 2, вып. 2, 250, 1932.
83. Хлорирование известкового молока высоких концентраций для получения хлоратов, Журн. хим. пром., 7, 2039, 1930; совм. с Е. И. Крыловым, Е. Н. Никоновой, А. К. Кутаркиной, А. А. Морозовым.
84. Синтез хлористого водорода, Уральский техник, 7, № 5—6, 20, 1931; совм. с Е. И. Никоновой.
85. Обезвоживание карналлита в подовой отражательной печи (полузаводские эксперименты), Труды 6-го Менделеевского съезда, т. 2, вып. 2, 251, 1932; совм. с С. В. Карпачевым, М. А. Умовой и О. И. Полторацкой.
86. Обезвоживание карналлита в подовополочной печи (полузаводские эксперименты), Калий, 1, № 7, 36, 1932; Труды Уральского научно-исследовательского института химии, 2, 239, 1932; совм. с А. Г. Стромбергом.
87. Обезвоживание карналлита во вращающейся трубопечи (полузаводские эксперименты); совм. с Г. А. Лусманом, М. М. Горелик, Труды 6-го Менделеевского съезда, т. 2, вып. 2, 251, 1932.
88. Опыты обогащения карналлита хлористым магнием при обезвоживании, Калий, 1, № 7, 36, 1932; Труды УНИХИМ, 2, 255, 1932; совм. с Г. В. Мальбин.
89. К теории гидролиза хлористого магния, Калий, 1, № 10, 16, 1932; совм. с А. К. Распопиной; Калий, 2, № 9, 23, 1933; совм. с Л. В. Юмановой; Калий, 3, № 8, 37, 1934; совм. с Л. В. Юмановой.
90. Обезвоживание хлористого магния распылением его растворов, Калий, 4, № 9, 16, 1935; совм. с А. А Щербаковым.
91. Обезвоживание карналлита. Обзор работ 1929—1933 гг. с дополнительными выводами из экспериментальной части, Сборник «Соликамские карналлиты», ОНТИ — Союзкалий, 192, 1935.
92. Обезвоживание хлористого магния в токе воздуха, хлора и хлористого водорода. Обзор работ 1929—1933 гг. с дополнительными выводами из экспериментальных работ, Сборник «Соликамские карналлиты», ОНТИ — Союзкалий, 216, 1935.

Ж. О работе высшей школы. Методические вопросы, организация научно-исследовательской работы

93. Пути устранения недочетов Высшей технической школы, Высшая школа, № 1, 53, 1936; Советская наука, № 4, 149, 1939.
94. Об упорядочении специальностей инженеров-химиков и металлургов (Система специализации в химических и металлургических втузах и факультетах), Советская наука, № 17, 5, 1940.
95. О кооперации в научной работе и реализации работ. Важнейшая задача института — организовать заводскей коллектив на самостоятельное выполнение работ (в ответ на стат. А. Н. Баха и А. Н. Фрумкина и индустрии, 26.10.38).
96. Некоторые итоги научно-исследовательских работ кафедры, Вестник высшей школы, № 2, 16, 1940.
97. О кооперации и планировании научно-исследовательских работ, Индустрия (9.5.40).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

98. Б. С. Гуляницкий, Электролиз, Калий, 5, № 6, 11, 1936.
99. И. Г. Щербаков, Новое о строении веществ, Журн. хим. пром., 3, 1292, 1926.
100. А. Аллманд, Основы прикладной электрохимии, ч. 2, Специальная и техническая, перевод с английского под ред. И. Г. Щербакова, ОНТИ, Химтеорет, Лнгр, 1935

И. Л. Агафонов
Н. Е. Павлов
М. Н. Тихомиров

11

СОДЕРЖАНИЕ

А. В. Измайлов и С. В. Горбачев. К теории рассеивающей способности комплексных медных электролитов 1529
М. В. Товбин и Ф. Г. Дятловицкая. Динамика обменной адсорбции на катионитах 1539
Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская. Механизм ингибиторного действия ароматических аминов на скорость окисления сульфита натрия . . . 1547
И. В. Кротов. К теории процесса образования анодной пленки на алюминии 1550
И. И. Иоффе. О механизме неполного окисления бензола 1555
А. Я. Шаталов и Н. И. Исаев. Необратимые потенциалы и коррозионное поведение марганца 1562
Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон и И. И. Левкоев. Спектры поглощения растворов некоторых карбоцианиновых и родацианиновых красителей в присутствии цветных недиффундирующих компонент 1572
Б. А. Смирнов и А. А. Предводителев. Плотность и сжимаемость бинарной смеси CH_3OH — C_6H_{14}, имеющей верхнюю критическую температуру растворения и сравнение с значениями этих параметров в критической области системы жидкость — пар 1581
Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро. Об уравнении состояния двухкомпонентных растворов 1591
Л. С. Палатник и В. М. Конторович. Аналитическое исследование многокомпонентных гетерогенных систем методом обобщенного правила «центра тяжести» 1599
А. Е. Глауберман и А. М. Музычук. Поверхностное натяжение бинарных металлических сплавов объемноцентрированной и гранецентрированной структур 1615
А. Е. Глауберман. Теория поверхностного натяжения бинарных металлических сплавов 1623
М. Т. Русов и Ц. В. Певзнер. Кинетика синтеза и разложения аммиака на железных катализаторах в потоке 1628
В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская и Ц. В. Певзнер, Исследование каталитической реакции синтеза аммиака методом диафрагм 1638
А. И. Левин и А. И. Фаличева. К вопросу о механизме электроосаждения хрома 1652
С. В. Горбачев и Я. И. Вабель. Потенциометрический метод определения необратимого потенциала окисления нафталина 1662
А. В. Фрост и Е. А. Галашин. К влиянию влажности на светочувствительность хромированной желатины 1668

Дискуссия

Р. М. Васенин. Ответ на замечания Е. Я. Миндовича 1672
Богдан Барановски. Несколько замечаний о работе С. И. Дракина «Перенос и распределение компонентов металлических сплавов в электрическом поле» 1676
Н. Н. Красовский, Ю. П. Никитин, О. А. Есин и С. И. Попель. Расчет поверхностного натяжения по форме лежащей капли 1678
Е. А. Шилов и А. А. Ясников. По поводу строения изомерных пентахлорфенолхлоров 1680
Ф. Ф. Волькенштейн. Замечания к статье Толпина, Джона и Фильда 1682
С. В. Горбачев. Постановка задачи о расчете концентрационной и химической поляризации в работе М. Смутека 1684

Письма в редакцию

Н. П. Жук. Термодинамические постоянные трудно растворимых в воде сульфатов, карбонатов, хроматов, броматов, иодатов, оксалатов и других солей металлов 1690
С. И. Дракин. Геометрическая модель ионного раствора 1698

Хроника

Н. Е. Хомутов. 150 лет электрохимии в России. Электрохимические исследования русских ученых в первой половине 19-го века 1701
И. Л. Агафонов. Н. Е. Павлов и М. Н. Тихомиров. И. Г. Щербаков 1891—1953 1707

Т-06256 Подписано к печати 23/X 1954 г. Печ. л. 15,75 + 1 вклейка
Уч.-изд. л 18,5 Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 5³/₄ Зак. 593. Тираж 4475

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 1955 год

Название журналов	Количество номеров в год	Годовая подписная цена в руб.
Автоматика и телемеханика	6	54
Акустический журнал	4	36
Астрономический журнал	6	54
Биохимия	6	72
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	12	96
Вестник древней истории	4	96
Вопросы языкознания	6	72
Доклады Академии наук СССР (без переплета)	36	360
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками, коленкоровыми с тиснением)	36	384
Журнал аналитической химии	6	36
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	6	90
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Журнал технической физики	12	180
Журнал физической химии	12	216
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	144
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	48
Зоологический журнал	6	135
Известия Академии наук СССР:		
Отделение литературы и языка	6	54
Отделение технических наук	12	180
Отделение химических наук	6	96
Серия биологическая	6	72
Серия географическая	6	54
Серия геологическая	6	90
Серия геофизическая	6	54
Серия математическая	6	54
Серия физическая	6	72
Известия Всесоюзного географического общества	6	54
Исторический архив	6	90
Коллоидный журнал	6	45
Математический сборник	6	108
Микробиология	6	72
Почвоведение	12	108
Прикладная математика и механика	6	72
Природа	12	84
Советское государство и право	8	120
Советская этнография	4	72
Успехи современной биологии	6	48
Успехи химии	8	64
Физиологический журнал СССР имени И. М. Сеченова	6	72
Физиология растений	6	54
Реферативный журнал:		
Астрономия и геодезия	12	91.20
» Указатель за 1953—1954 г.	1	32
Биология	24	360
Геология и география	12	240
Математика	12	91.20
» Указатель за 1953—1954 гг.	1	32
Механика	12	91.20
» Указатель за 1953—1954 гг.	1	32
Физика	12	240
» Указатель за 1954 г.	1	78
Химия	24	432
» Указатель за 1953—1954 гг.	2	100

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

городскими и районными отделами «Союзпечати», отделениями и агентствами связи, магазинами «Академкнига», а также конторой «Академкнига» по адресу: Москва, Пушкинская ул., д. 23.